



Universidad Autónoma de Madrid  
Departamento de Química Física Aplicada



Instituto de Química Física "Rocasolano"  
Grupo de Electroquímica

## Tesis Doctoral

# Adsorción de CO, *trans*-cinamaldehído y alcohol propargílico sobre aleaciones usadas en pozos petrolíferos: inhibición de la corrosión en HCl concentrado

Gema Cabello Carramolino

Director: Dr. Ángel Cuesta Císcar  
Investigador Científico  
Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC

Tutor: Dr. Enrique Fatás Lahoz  
Catedrático de Universidad  
Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, junio 2012



# Índice

1	Introducción .....	1
1.1	Inhibidores de corrosión .....	1
1.2	Adsorción de monóxido de carbono sobre metales de transición .....	4
1.3	Objetivos .....	8
	Referencias .....	9
2	Parte experimental .....	11
2.1	Técnicas .....	11
2.1.1	Espectroscopía infrarroja .....	11
2.1.1.1	Aspectos generales .....	12
2.1.1.2	Espectroscopía de reflexión .....	19
2.1.2	Técnicas de microscopía de sonda de barrido .....	24
2.1.2.1	STM .....	24
2.1.3	Técnicas electroquímicas .....	26
2.1.3.1	Voltametría cíclica .....	26
2.1.3.2	Medidas de resistencia a la polarización .....	27
2.1.4	Técnicas gravimétricas .....	28
2.2	Materiales y métodos .....	29
	Referencias .....	34
3	Resultados y discusión .....	35
3.1	El CO como inhibidor de la corrosión .....	37
3.1.1	Potencial de corrosión .....	37
3.1.2	Curvas de polarización potenciodinámica .....	39
3.1.3	Medidas gravimétricas .....	43
3.1.4	Espectroscopía infrarroja. Reflectancia externa .....	46
3.2	Interacción de CO con otros inhibidores: TCA y PA .....	50
3.2.1	Potencial de corrosión y medidas de resistencia a la polarización .....	50
3.2.2	Voltametría cíclica y curvas de polarización potenciodinámica .....	52

3.2.3	Medidas gravimétricas .....	53
3.2.4	Estudio ATR-SEIRAS de la adsorción de CO y TCA sobre Pt, Au, Fe y Ni .....	56
3.2.4.1	Adsorción de TCA sobre Pt y Au en HClO <sub>4</sub> 0.1 M y HCl al 15% .....	57
3.2.4.2	Adsorción de TCA y CO sobre Pt y Au en HClO <sub>4</sub> 0.1 M y HCl al 15% .....	62
3.2.4.3	Coadsorción de TCA sobre Ni y Fe en tampón fosfato .....	68
3.2.4.4	Coadsorción de TCA y CO sobre Ni Y Fe en tampón fosfato .....	69
3.2.5	Estudio ATR-SEIRAS de la adsorción de PA sobre Pt, Au, Fe y Ni .....	72
3.2.5.1	Adsorción de PA sobre Pt y Au en HClO <sub>4</sub> 0.1 M .....	72
3.2.5.2	Adsorción de PA y coadsorción de PA y CO sobre Ni y Fe en tampón fosfato .....	74
3.2.6	Medidas a alta presión y temperatura .....	77
3.2.6.1	Estudio voltamétrico de la adsorción de CO sobre I825, U420 y N80 en HCl al 15% .....	77
3.2.6.2	HCOOH como precursor de CO .....	78
3.2.6.3	Estudio voltamétrico de la inhibición de la corrosión por TCA y CO de I825, U420 y N80 en HCl al 15% .....	79
3.2.6.4	Estudio mediante espectroscopía infrarroja ex situ de la polimerización de TCA sobre I825, U420 y N80 en HCl al 15% .....	80
	Referencias .....	84
	4 Conclusiones .....	85
	5 Apéndice. Mecanismo de la deshidratación del ácido fórmico sobre Pt .....	87
	Referencias .....	97
	Publicaciones y contribuciones a congresos .....	99

## Resumen

La adsorción de monóxido de carbono es un tema ampliamente estudiado en electroquímica interfacial, principalmente debido al papel negativo que desempeña el CO como veneno catalítico, que se adsorbe sobre las superficies metálicas y bloquea los sitios activos. Sin embargo, este mismo efecto puede ser beneficioso en otros casos, por ejemplo, en corrosión.

Aunque el concepto de que el CO se adsorbe sobre la superficie de algunos metales, bloqueándola e impidiendo el acceso de reactantes se conoce desde los años 1920, no es hasta 1940 cuando se concibe la relación directa entre la adsorción del CO y la inhibición de la corrosión de un acero en medio ácido. Sin embargo, el CO no se ha usado como inhibidor de la corrosión directamente, sino que se han utilizado precursores del CO como intensificadores de la acción de otros inhibidores de la corrosión.

El proceso de deshidratación del ácido fórmico en presencia de ácidos fuertes, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se conoce desde 1821, y desde 1925 que esta reacción puede ser catalizada por HCl sólo a altas temperaturas, debido a que el HCl no es suficientemente ácido para catalizar la reacción a temperatura ambiente. Ésto, y el hecho de que el HCl se utiliza habitualmente para acidificar pozos petrolíferos, hace que el ácido fórmico sea utilizado como intensificador de la acción de inhibidores de la corrosión en la industria petrolera.

Cuesta y Gutiérrez fueron pioneros en el estudio del efecto del pH en la adsorción de CO y el mecanismo de oxidación sobre electrodos de metales de transición, combinando técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Demostraron que el CO se quimisorbe sin disociarse sobre Fe, Co y Ni en el intervalo de pH 3-14 y que el CO adsorbido molecularmente inhibe tanto la oxidación del metal como la evolución de  $\text{H}_2$ .

El desarrollo de este trabajo ha implicado la combinación de técnicas electroquímicas clásicas y espectroscopía infrarroja *in situ*, tanto en la configuración de

reflectancia externa como en la de reflexión total atenuada (ATR), en este último caso en combinación con el efecto de intensificación por la superficie de la absorción infrarroja (SEIRA). También se usó ocasionalmente la microscopía túnel de barrido (STM) de alta resolución *in situ*, con el objetivo de obtener información sobre la morfología y la estructura de las superficies cubiertas por adcapas de algún inhibidor.

Un aspecto importante del desarrollo del trabajo y de la metodología usada ha sido el uso, tanto para algunas de las medidas electroquímicas como en las espectroelectroquímicas, de disoluciones concentradas (entre 7,5 y 28%) de HCl, similares a las usadas frecuentemente para la estimulación de algunos pozos petrolíferos. En algunos casos, las medidas electroquímicas de la velocidad de corrosión se realizaron, además, en condiciones de alta presión (ca. 70 kg cm<sup>-2</sup>) y alta temperatura (> 100°C), similares a las que se pueden encontrar en el fondo de los pozos petrolíferos.

## Capítulo 1

### Introducción

Los materiales empleados en la industria del petróleo deben satisfacer requerimientos técnicos y económicos en aplicaciones que implican sistemas de carga complejos y ambientes agresivos, a lo que hay que agregar requerimientos de tipo ambiental. El proceso de selección del material está gobernado por cuatro aspectos técnicos: seguridad, características del ambiente al que estará expuesto, propiedades físico químicas y vida útil requerida en función de la aplicación. Estos factores se conjugan muy estrechamente con el factor económico. La sustitución de materiales ocupa un lugar de relevancia en el proceso económico de un yacimiento, por lo que la correcta selección de los mismos es clave en el ahorro a lo largo de la vida útil del pozo o las instalaciones.

El *American Petroleum Institute* (API) es el encargado de determinar los estándares para el *casing* y *tubing* (tuberías de revestimiento y de producción, respectivamente) utilizados en la industria petrolera. Los materiales más extensamente empleados son los aceros al carbono y los aceros de baja aleación debido, principalmente, a razones económicas. Sin embargo sufren corrosión cuando los fluidos contienen alta concentración de cloruros y de dióxido de carbono. Por ello, en los últimos años se ha empezado a considerar el uso de aceros inoxidables austeníticos de alta aleación, sobre todo en pozos profundos con ambientes altamente corrosivos, aunque su uso está limitado debido a los altos costes de estos materiales y a los problemas de fragilización y agrietamiento que presentan. También es generalizado el uso de aceros martensíticos, que presentan una alta resistencia mecánica y excelente resistencia a la corrosión dulce en medios con CO<sub>2</sub>.

#### 1.1 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

La estimulación de un pozo es una de las actividades más importantes en el mantenimiento de la producción de los pozos petrolíferos. En el proceso de estimulación se crea un sistema extensivo de canales en la roca productora de un yacimiento que sirven para facilitar el flujo de fluidos de la formación del pozo. La

acidificación es un tipo de estimulación utilizado para solubilizar sales insolubles en agua en el interior de los pozos petrolíferos. Este proceso incluye el uso de disolventes y surfactantes en el ácido para disolver o dispersar compuestos orgánicos y para evitar la formación de emulsiones.

El ácido clorhídrico es el agente acidificante más común y es, probablemente, el material más corrosivo con el cual los materiales que constituyen las tuberías que se usan en los pozos petrolíferos entrarán en contacto. Las tuberías de los pozos son de aleaciones de base hierro (aceros al carbono y aleados), cuya corrosión en medio HCl es muy alta, razón por la cual junto con el ácido se suelen añadir inhibidores de la corrosión.

Comúnmente se denomina inhibidor de corrosión a cualquier sustancia que, añadida al medio en pequeñas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión, incluyéndose también aquellos aleantes que añadidos al material metálico reducen el ataque. Los inhibidores de corrosión constituyen uno de los métodos más eficaces y económicos para la protección de los metales frente al medio agresivo.<sup>1</sup>

Los inhibidores provocan una disminución en la velocidad de corrosión debido a que, al adsorberse, bloquean sitios activos del metal y reducen el área superficial disponible para la corrosión. La eficiencia del inhibidor depende del tipo y número de sitios activos y de la densidad de carga en la superficie del metal, del tamaño molecular del inhibidor, de la interacción metal-inhibidor y de la formación de complejos metálicos. A pesar de su uso extensivo, en la mayoría de los casos sus mecanismos de acción son desconocidos.

Los inhibidores de la corrosión más comunes en la industria del petróleo<sup>2</sup> son aquéllos que forman películas sobre la superficie, llamados también del tipo orgánico-polares, cuya función no consiste en eliminar o en reaccionar con aquellas especies responsables del proceso de corrosión, sino en formar una barrera entre el metal y el medio agresivo. Suelen estar formados por uno o varios grupos polares de nitrógeno, azufre u oxígeno que se adsorben sobre el metal. Unidos a los grupos polares hay cadenas alquílicas oleofílicas no polares que atraen a los hidrocarburos constituyentes de la fase mixta (agua/fase orgánica) en cantidad suficiente para formar una barrera



orgánica entre el metal y el medio que impide que los iones provenientes de la disolución alcancen la superficie del metal. Su efectividad depende de su composición química, estructura molecular y afinidad por el metal. Dado que la formación de la película es un proceso de adsorción, a recubrimientos bajos el recubrimiento es proporcional a la concentración, pero conforme aumenta el recubrimiento, la dependencia del recubrimiento con la concentración disminuye por debajo de la linealidad, hasta ser totalmente independiente de la concentración cuando se alcanza el recubrimiento de saturación. Existe una concentración óptima para cada inhibidor específico, que será diferente en función del medio, de la temperatura y de la presión.

Entre los inhibidores de la corrosión en medio ácido destacan aquellos con grupos aldehídos,<sup>3</sup> especialmente el *trans*-cinamaldehído (TCA), uno de los más eficaces en el caso de metales férricos.

Los alcoholes acetilénicos se utilizan como inhibidores de corrosión efectivos en HCl desde 1950. Desde entonces, el efecto inhibidor del alcohol propargílico (PA) ha sido extensamente estudiado<sup>4-6</sup> y se han propuesto varios mecanismos de inhibición, siendo el más aceptado que el PA se adsorbe compartiendo un par de electrones  $\pi$  del triple enlace con los orbitales d de los átomos presentes en la superficie del metal, basándose en que los datos espectroscópicos no revelan la aparición de la banda correspondiente al triple enlace ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ).

Es importante tener en cuenta que tanto el TCA como el PA se utilizan en condiciones de alta presión y temperatura, condiciones bajo las cuales se considera que se forma una película polimérica que se adsorbe sobre la superficie del metal.

Cuando un intensificador se adiciona junto al inhibidor de la corrosión, aumenta la eficiencia del inhibidor, aunque no se puede considerar a los intensificadores como inhibidores de la corrosión por sí mismos. J. A. Karlitz<sup>7</sup> utilizó el ácido fórmico como intensificador por primera vez por en 1965, y hoy en día se sigue empleando. Para que sea efectivo es necesario que la presión sea superior a  $70\text{ kg cm}^{-2}$ .

## 1.2 ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE METALES DE TRANSICIÓN

El monóxido de carbono es una de las moléculas más ampliamente estudiadas en el campo de la electroquímica interfacial. Se ha investigado la quimisorción de CO sobre la mayoría de los metales de transición, y para ello se han utilizado gran parte de las técnicas espectroscópicas existentes. En el campo de las ciencias de superficie es considerada una molécula sonda, y muchos fenómenos fundamentales se han descubierto a raíz de estudios de quimisorción de CO.

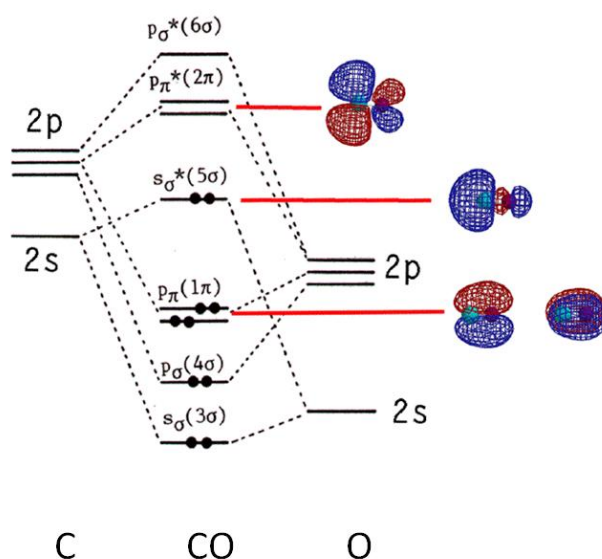
El interés de la adsorción de CO sobre electrodos, esencialmente platino, se debe al papel que desempeña el monóxido de carbono adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) como veneno electrocatalítico. Suele aparecer como intermedio durante la oxidación de moléculas orgánicas sobre muchos metales de transición y durante el reformado de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno y, al quimisorberse sobre el metal, bloquea sitios activos de la superficie.<sup>8</sup> Esta reacción de envenenamiento es muy importante debido al interés por desarrollar pilas de combustible que sean eficientes y económicamente competitivas.

Otros factores que han hecho que el CO sea tan ampliamente estudiado es la sencillez de la molécula, y que es fácilmente identificable mediante espectroscopía infrarroja debido a la intensidad de la banda de vibración C-O, que aparece, además, en una región del espectro (entre  $2000$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) libre de otras bandas. Por este motivo, el CO se ha usado como molécula sonda en ciencia de superficies, tanto clásica (UHV) como electroquímica.

La configuración electrónica del carbono y del oxígeno es  $1s^2 2s^2 2p^2$  y  $1s^2 2s^2 2p^4$ , respectivamente. Juntos tienen un total de diez electrones de valencia, que se distribuyen entre los orbitales moleculares que surgen al formarse el enlace, ocupando cuatro orbitales enlazantes y uno antienlazante (orden de enlace 3) (Figura 1.1).

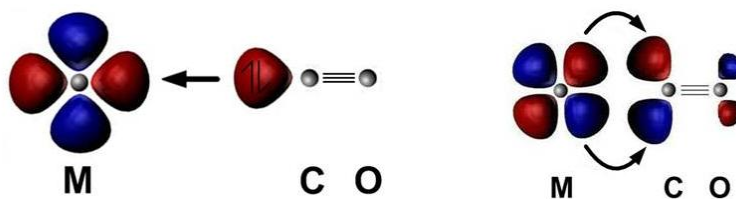
El orbital  $5\sigma^*$ , parcialmente antienlazante, tiene mayor densidad electrónica sobre el átomo de carbono que sobre el de oxígeno, como se puede apreciar en la Figura 1.1. Por ello, y a pesar de que el oxígeno es más electronegativo que el carbono, la molécula tiene un momento dipolar pequeño de  $0,122\text{ D}$  con el extremo negativo en el carbono.<sup>9</sup> Como se muestra más abajo, la distribución de densidad electrónica en el

orbital  $5\sigma^*$  tiene consecuencias en el papel que dicho orbital juega en la formación del enlace entre el CO y un metal.



**Figura 1.1.** Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de CO.

El monóxido de carbono se adsorbe sobre todos los metales de transición.<sup>10</sup> El enlace metal-monóxido de carbono es un enlace sinérgico y ocurre según el mecanismo dador-aceptor del modelo desarrollado por Blyholder<sup>11</sup> (Figura 1.2). El CO cede un par de electrones de su HOMO ( $5\sigma^*$ ) a los niveles electrónicos vacíos de la banda d del metal. A su vez, el metal retrozona densidad electrónica desde los niveles electrónicos llenos de su banda d al LUMO ( $2\pi^*$ ), que tiene carácter antienlazante.



**Figura 1.2.** Representación esquemática del enlace metal-CO.

El enlace M-CO se puede describir también como un híbrido de resonancia:



Cuantos más electrones son transferidos al orbital  $2\pi^*$ , más electrones pueden ser donados del orbital  $5\sigma^*$  del CO al metal. Quitar electrones del orbital  $5\sigma^*$  fortalece el enlace C-O, mientras que introducir electrones en el orbital  $2\pi^*$  lo debilita. Por tanto, cuanto mayor retrodonación haya hacia los orbitales  $2\pi^*$ , el enlace M-CO se asemejará más a la forma resonante  $M=C=O$ . Esto implica que cuanto más fuerte sea el enlace metal-carbono, más débil será el enlace carbono-oxígeno y su longitud aumentará, llegando en algunos casos a producirse la ruptura del enlace C-O y, en consecuencia, adsorción disociativa de C y O. Brodén *et al.*<sup>12</sup> propusieron un esquema de división de la tabla periódica en función del tipo de adsorción de la molécula de CO para los elementos de transición (Fig. 1.3). A presión y temperatura ambiente, los elementos situados a la derecha de la línea imaginaria que divide la tabla periódica adsorben CO molecularmente, y aquéllos situados a la izquierda lo hacen de forma disociativa.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

**Figura 1.3.** División de los metales de transición entre aquellos que, a temperatura ambiente, adsorben CO molecularmente (a la derecha de la línea) y aquéllos que lo hacen disociativamente (a la izquierda de la línea).

Como la ruptura del enlace C-O se debe a su debilitación como consecuencia de la transferencia de carga del metal a un orbital molecular antienlazante de la molécula adsorbida, ocurrirá más fácilmente para aquellos metales situados en la parte izquierda de la tabla periódica, debido a su menor electronegatividad. De Ni a Ti, aumenta la energía del nivel de Fermi y los orbitales d se vuelven más difusos. Como consecuencia, al enlazarse con estos metales, el nivel  $2\pi^*$  del CO acepta más densidad electrónica.<sup>13</sup> Sin embargo, a bajas temperaturas no es posible alcanzar la energía de activación necesaria para que el proceso de ruptura del enlace C-O ocurra a una velocidad finita y los elementos de transición situados a la izquierda de la línea divisoria adsorben CO molecularmente. Benziger<sup>14</sup> usó argumentos termodinámicos para demostrar que, en estos casos, la adsorción molecular y disociativa son procesos

que compiten entre si y que el tipo de adsorción depende de la presión y de la temperatura.

La disminución de la fortaleza del enlace C-O se puede ver experimentalmente por espectroscopía infrarroja como una disminución de su frecuencia de vibración. El monóxido de carbono presenta tres modos normales de enlace a la superficie del metal: lineal, puente y múltiple ( $\text{CO}_L$ ,  $\text{CO}_B$  y  $\text{CO}_M$ ), según esté enlazado a uno, dos o varios átomos metálicos, respectivamente y cada uno de ellos aparece en una región de frecuencias de vibración característica. En la Tabla 1.1 aparecen resumidas las frecuencias de vibración del CO en función del grado de coordinación al metal.

**Tabla 1.1.** Frecuencias de vibración del CO ( $\text{cm}^{-1}$ ) en función del grado de coordinación al metal.

$\text{CO}_{\text{libre}}$	$\text{CO}_L$	$\text{CO}_B$	$\text{CO}_M$
2143	2120 – 1850	1850 – 1750	1730 – 1620

La variación de la frecuencia con la multiplicidad del enlace es una consecuencia directa del enlace metal-monóxido de carbono (M-CO) y de la retrodonación de densidad electrónica de las bandas d del metal llenas al orbital  $2\pi^*$  de la molécula de CO. A medida que aumenta el índice de coordinación del CO a la superficie del metal se favorece la retrodonación de densidad electrónica del metal al orbital  $2\pi^*$  de la molécula de CO. En consecuencia, la fortaleza del enlace C-O decrecerá de acuerdo a la secuencia  $\text{CO}_L > \text{CO}_B > \text{CO}_M$ , y como la masa reducida es la misma en los tres casos, también disminuirá la frecuencia de vibración correspondiente (ver Capítulo 2).

Cuesta y Gutiérrez fueron los primeros en estudiar el efecto del pH en la adsorción y el mecanismo de oxidación de CO sobre electrodos de Fe, Co y Ni, combinando técnicas espectroscópicas y electroquímicas.<sup>15-17</sup> Demostraron que, a temperatura ambiente, el CO se quimisorbe sin disociarse sobre Fe, Co y Ni en el intervalo de pH 3-14, y que el CO adsorbido molecularmente inhibe tanto la electrooxidación del metal como la evolución de  $\text{H}_2$ .<sup>18</sup> Aunque el hecho de que el CO se adsorbe sobre la superficie de algunos metales, bloqueándola e impidiendo el acceso de reactantes, se conoce desde los años 20 del siglo pasado,<sup>19,20</sup> no es hasta 1940<sup>21</sup> cuando se concibe la

relación directa entre la adsorción del CO y la inhibición de la corrosión de un acero en medio ácido. Sin embargo, el CO no se ha usado como inhibidor de la corrosión directamente, sino que, en su lugar, se han usado precursores de CO como intensificadores de otros inhibidores de la corrosión.<sup>22</sup>

### 1.3 OBJETIVOS

Una de las dificultades del estudio de los procesos de corrosión es que las técnicas electroquímicas, que permiten medidas muy precisas de la corriente y del potencial, no proporcionan información sobre la naturaleza química de las especies presentes en la interfase, de la estructura (o los cambios en la estructura) de las mismas, ni del tipo de interacción de dichas especies con la superficie. Por ello es necesario recurrir a técnicas espectroscópicas sensibles a la estructura molecular, al tipo de enlace entre la molécula y la superficie, y a la naturaleza de las interacciones intermoleculares, aunque no siempre son fáciles de aplicar a problemas de corrosión. En concreto, la espectroscopía de reflectancia en infrarrojo permite obtener información detallada, a nivel molecular, de las especies presentes en la doble capa electroquímica.

El objetivo de este trabajo es demostrar que el monóxido de carbono puede emplearse como inhibidor de la corrosión debido a que, además de adsorberse sobre todos los metales de transición, lo hace también sobre las aleaciones de los mismos, creando una barrera protectora contra el medio agresivo. Mediante el uso de técnicas electroquímicas clásicas y gravimétricas se pretende demostrar que el  $\text{CO}_{\text{ad}}$  ralentiza el proceso de corrosión y mediante técnicas espectroscópicas que el  $\text{CO}_{\text{ad}}$  es la especie responsable. Se estudiará el mecanismo de adsorción sobre las aleaciones de dos inhibidores típicos de corrosión, TCA y PA, y su interacción con el CO. En condiciones de alta presión y temperatura el TCA polimeriza y esta reacción está catalizada por metales de transición. Mediante el uso de espectroscopía de reflectancia externa *ex situ*, vamos a demostrar que se forma una película de TCA polimerizado. El monóxido de carbono se puede obtener a partir de la reacción de deshidratación del ácido fórmico. Mediante voltametría cíclica se pretende demostrar que el CO generado en las condiciones a las que esta reacción ocurre,  $70 \text{ kg cm}^{-2}$  y  $120^\circ\text{C}$ , se adsorbe fuertemente sobre la superficie de las aleaciones e inhibe la corrosión.

## Referencias

- (1) González, J. A. *Control de la corrosión*; CSIC, 1989.
- (2) Foroulis, Z. A. *Materials and Corrosion* **1982**, 33, 121.
- (3) Growcock, F. B.; Frenier, W. W. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, 135, 817.
- (4) Poling, G. W. *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 1209.
- (5) Pastor, E. *et al. J. Electroanal. Chem.* **1994**, 371, 167.
- (6) Aramaki, K.; Fujioka, E. *Corrosion* **1997**, 53, 319.
- (7) Karlitz, J. A. *Private Communication, Hughes, B. J.* **November 12, 1964**.
- (8) Stonehart, P.; Kohlmayr, G. *Electrochim. Acta* **1972**, 17, 369.
- (9) Scuseria, G. E. *et al. The dipole moment of carbon monoxide*; AIP, 1991; Vol. 94.
- (10) Campuzano, J. C. In *Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*; King, D. A., Woodruff, D. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990; Vol. 3A, p 389.
- (11) Blyholder, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, 2772.
- (12) Brodén, G. *et al. Surface Science* **1976**, 59, 593.
- (13) Sung, S. S.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 578.
- (14) Benziger, J. B. *Applications of Surface Science* **1980**, 6, 105.
- (15) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 12600.
- (16) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3390.
- (17) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3397.
- (18) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9287.
- (19) Langmuir, I. *Transactions of the Faraday Society* **1922**, 17, 621.
- (20) Ertl, G. *Surface Science* **1994**, 299-300, 742.
- (21) Uhlig, H. H. *Ind. Eng. Chem.* **1940**, 32, 1490.
- (22) Juanita M. Cassidy, R. I. M. a. C. E. K. *International Symposium on Oilfield Chemistry*, 28 February-2 March 2007, Houston, Texas, U.S.A. **2007**.





## Capítulo 2

### Parte experimental

#### 2.1 TÉCNICAS

##### 2.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Todas las técnicas espectroscópicas se basan en el principio de que, bajo ciertas condiciones, los materiales absorben, emiten o dispersan energía en forma de radiación electromagnética. La absorción o emisión de energía implica una transición entre niveles energéticos de la molécula, y la frecuencia a la cual puede ocurrir está definida por la diferencia de energía entre los niveles entre los cuales tiene lugar la transición, según la ecuación de Bohr:

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $E_2 - E_1$  es la diferencia de energía entre el nivel excitado (el de mayor energía) y el fundamental y  $h$  es la constante de Planck.

La condición de frecuencia de Bohr es la ecuación fundamental de la espectroscopía y se basa en que, tal y como demostró Planck en su teoría de la radiación del cuerpo negro, la energía está cuantizada. Como consecuencia, para pasar de un nivel energético a otro los átomos o las moléculas del material experimentan un cambio que implica aceptar o ceder una cantidad definida de energía, exactamente igual a la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición. Por tanto, para que una radiación electromagnética pueda inducir estas transiciones, sus fotones deben tener una energía equivalente a la diferencia de energía entre los niveles energéticos (rotacionales, vibracionales, electrónicos o nucleares) de los átomos o las moléculas.

La espectroscopía infrarroja es un tipo de espectroscopía vibracional. Los enlaces de las moléculas vibran a frecuencias entre  $10^{12}$  Hz y  $10^{14}$  Hz.<sup>1</sup> A estas frecuencias ( $1 \mu\text{m} < \lambda < 100 \mu\text{m}$ ,  $10000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 100 \text{ cm}^{-1}$ ), el vector campo eléctrico de la radiación electromagnética interacciona con el momento dipolar de las moléculas y, si

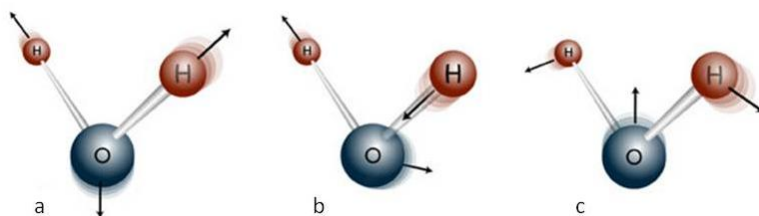
la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales y se cumplen las reglas de selección, se produce absorción de la radiación infrarroja y la excitación de la molécula de un estado vibracional a otro de mayor energía.

#### **2.1.1.1 Aspectos generales**

La espectroscopía de transmisión es la técnica más antigua y básica para el análisis de muestras por infrarrojo. Consiste en hacer pasar la luz a través de la muestra (normalmente dispersa en un medio transparente en el infrarrojo, o colocada en un recipiente de un material transparente) y medir la diferencia de intensidad entre la luz incidente y transmitida, producida por la absorción parcial de radiación por la muestra como consecuencia de transiciones entre los distintos niveles vibracionales. Si se cumplen todas las reglas de selección, las moléculas presentes en la muestra absorberán radiación infrarroja y darán lugar a bandas de absorción en el espectro.

El movimiento de las moléculas se puede descomponer en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y que se llaman modos normales de vibración, cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica. Las moléculas lineales tienen  $3N-5$  grados de libertad, que se corresponden con los modos normales de vibración de la molécula, y las no lineales  $3N-6$ , donde  $N$  es el número de átomos de la molécula. Por ejemplo, los principales modos de vibración de la molécula de agua son los de tensión y flexión (Figura 2.1). Algunos de estos modos normales de vibración son característicos de determinados grupos funcionales y aparecen en una zona del espectro característica, facilitando su identificación. Además, el grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula determina qué modos normales de vibración son activos en infrarrojo y cuáles no (ver más abajo). La correlación entre el número de bandas y la simetría de la molécula (o lo que es lo mismo, su estructura), y entre la posición de las bandas y la presencia de determinados grupos funcionales, hace que el espectro de una molécula pueda considerarse como su huella dactilar, y que, por tanto, la espectroscopía infrarroja sea una técnica útil en el análisis químico. En el caso particular de la interfase electrodo-electrolito, no sólo permite identificar moléculas

adsorbidas sobre la superficie del electrodo, sino que también es posible determinar la naturaleza del enlace entre la molécula y la superficie.



**Figura 2.1.** Modos normales de vibración de la molécula de agua. Tensión simétrica (a), tensión asimétrica (b) y deformación en el plano (flexión) (c).  $3N-6=3$

### Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer es una ley empírica que nos permite relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción, en cualquier zona del espectro, y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. Así, para una concentración dada de analito, la intensidad de la radiación transmitida después de recorrer una distancia  $z$  a través del medio viene dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde  $I$  es la intensidad de la onda plana linealmente polarizada,  $I_0$  es la intensidad de la luz en el origen ( $z=0$ ) y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Es decir,  $1/\alpha$  es la distancia que ha de recorrer la onda para que la intensidad sea  $I_0/e$ :

$$\alpha = (4\pi k_\lambda / \lambda) \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda absorbida y  $k_\lambda$  es el coeficiente de extinción.

### Vibraciones moleculares. El oscilador armónico

La primera aproximación para estudiar las vibraciones moleculares consiste en suponer que el movimiento nuclear es totalmente independiente del movimiento de los electrones, siguiendo la Aproximación de Born-Oppenheimer.<sup>2</sup> Si se piensa en la molécula diatómica como en un oscilador armónico simple, lo que es válido en la

región alrededor del mínimo de la curva de energía potencial, su frecuencia de resonancia dependerá de la fortaleza del enlace y de la masa reducida:

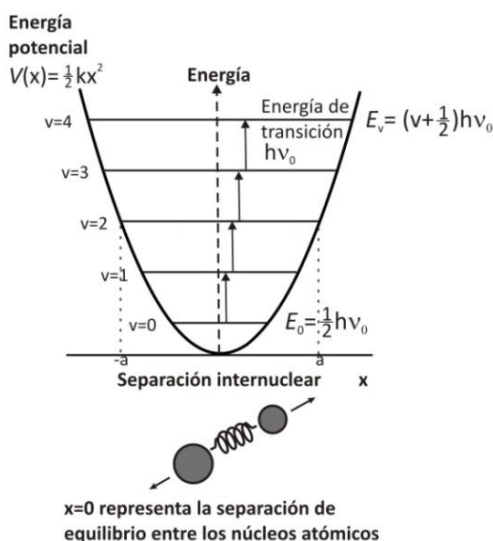
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde  $k$  es la constante de fuerza del oscilador ( $F = -kx$ ) y  $\mu$  es la masa reducida, para un sistema diatómico:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Por tanto, toda modificación a nivel molecular o del entorno que altere el valor de la constante de fuerza del enlace o la masa reducida del oscilador, implicará una variación de la frecuencia de resonancia y, por tanto, un desplazamiento de la posición de la banda de absorción en el espectro.

En la posición de equilibrio la energía potencial será igual a cero y cuando el oscilador se desplace de esa posición de equilibrio, la energía potencial aumentará describiendo una parábola, obteniéndose así la curva de potencial del oscilador armónico (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Energía potencial en función de la distancia a la posición de equilibrio de los núcleos atómicos para una molécula diatómica que se comporte como un oscilador armónico.

Al resolver la ecuación de Schrödinger, se obtiene que dentro del pozo de potencial los niveles de energía están cuantizados:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad v = 0, 1, 2 \dots \quad \text{Ec. 2.6}$$

En el caso concreto de la transición entre el nivel fundamental ( $v = 0$ ) y el primer excitado ( $v = 1$ ):

$$E_1 - E_0 = \frac{3}{2} h\nu_0 - \frac{1}{2} h\nu_0 = h\nu_0 \quad \text{Ec. 2.7}$$

En la Figura 2.2, la curva  $V(x)$  representa la energía potencial en función de  $x$ , mientras que las líneas horizontales representan la energía total del estado, independiente de  $x$ . Así, para el estado caracterizado por  $v = 2$ , la energía total vale  $\frac{5}{2} h\nu_0$ , pero la energía potencial varía con  $x$ : en los extremos ( $x = a$  y  $x = -a$ ) la energía total es igual a la energía potencial y la energía cinética es cero; en  $x = r_e$ , la energía potencial es cero y la energía cinética es  $\frac{5}{2} h\nu_0$ .

Como se puede observar en la Figura 2.2, aún en el nivel fundamental el oscilador armónico tiene una energía total (energía del punto cero) que es diferente de cero. Clásicamente es como si el oscilador no pudiera parar nunca de oscilar alrededor de su posición de equilibrio. Este efecto es una consecuencia directa del Principio de Indeterminación de Heisenberg: en el punto  $x = 0$ , la energía potencial sería cero exactamente y la energía cinética sería igual a la energía total  $E_v$ . El momento lineal es:

$$p_x = \pm \sqrt{2mE_v}$$

de modo que si la energía  $E_v$  fuera cero, se cumplirían simultáneamente  $x = 0$  y  $p_x = 0$ , lo cual entraría en contradicción con el Principio de Indeterminación de Heisenberg.

### Reglas de selección

El proceso de absorción de radiación está controlado por las reglas de selección. En el infrarrojo, la *regla de selección específica* dice que sólo están permitidas las transiciones entre niveles vibracionales consecutivos:  $\Delta v = \pm 1$ .

Como, a temperatura ambiente, según la Distribución de Maxwell-Boltzmann  $\left(\frac{N^*}{N} = e^{-(E^*-E)/kT}\right)$ , donde  $N$  y  $N^*$  corresponden a la población del estado fundamental y del excitado inmediatamente superior, respectivamente;  $E$  y  $E^*$

corresponden a las energías de esos estados;  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura), el único nivel vibracional poblado es el nivel fundamental, las transiciones que se observan en los espectros de IR son aquéllas entre el nivel fundamental ( $N$ ) y el primer nivel excitado ( $N^*$ ).

La *regla de selección global* dice que la condición necesaria para que una molécula absorba radiación infrarroja es que el momento dipolar de la molécula debe cambiar como consecuencia del movimiento de los núcleos atómicos durante la vibración:

$$\partial\mu/\partial x \neq 0 \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar asociado al modo normal de vibración y  $x$  representa el desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio.

Einstein estudió los procesos de absorción y emisión de radiación, analizando su probabilidad y su relación con la población de los estados correspondientes. Así, definió el Coeficiente de Absorción Inducida,  $B_{12}$ , que expresa la probabilidad de que cuando un fotón que satisfaga la Condición de Bohr ( $E_2 - E_1 = h\nu$ ) choque con una molécula en el estado fundamental, 1, ésta pase al estado excitado, 2. El Coeficiente de Einstein determina la intensidad de la absorción:

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M|^2 \quad \text{Ec. 2.09}$$

donde  $M$  es el momento de transición.  $M_x$ ,  $M_y$  y  $M_z$  son las componentes en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente, del momento de transición,

$$|M_x| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_2^* \mu_x \Psi_1 dx \quad \text{Ec. 2.10}$$

donde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  y  $\mu_z$  son las componentes correspondientes del vector momento dipolar;  $\Psi_1$  es la función de ondas correspondiente al estado inicial y  $\Psi_2^*$  es la conjugada de la función de ondas correspondiente al estado final de la transición.

El momento de transición representa el módulo del valor promedio del vector momento dipolar en la transición de 1 a 2. Es quizás la magnitud más importante en espectroscopía molecular, ya que a partir de ella se obtienen las reglas de selección y, por tanto, condiciona qué transiciones estarán permitidas y cuáles prohibidas. Si el

valor de  $|M|$  para una determinada transición es cero,  $B_{12}$  también es cero, y la transición está prohibida. Evidentemente,  $|M|$  es cero si el momento dipolar es nulo.

### El oscilador anarmónico

El modelo de oscilador armónico se usa como una primera aproximación para describir el movimiento de vibración de las moléculas diatómicas. La aproximación de Born-Oppenheimer<sup>2</sup> asume que los movimientos de los núcleos y los electrones son independientes entre sí, de manera que cuando los núcleos se desplazan de sus posiciones de equilibrio, ocasionan la aparición de fuerzas restauradoras que, en una primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos nucleares. Según la mecánica clásica, una fuerza restauradora lineal ocasiona una oscilación armónica. Esta aproximación predice que los niveles energéticos están igualmente espaciados y que los átomos de la molécula pueden separarse hasta una distancia infinita sin que se produzca disociación. Como esto no se cumple, hay que introducir una función del potencial que conduzca a soluciones de la ecuación que estén en concordancia con los hechos experimentales. En 1929, Philip M. Morse<sup>3</sup> propuso la siguiente función empírica:

$$V(x) = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_{eq})})^2 \quad \text{Ec. 2.11}$$

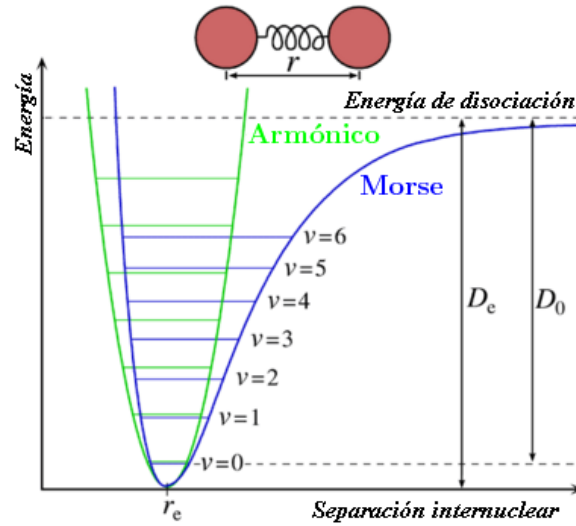
donde  $D_e$  es energía de disociación molecular;  $r-r_{eq}$  es el desplazamiento respecto a la posición equilibrio y  $\beta$  es una constante empírica relacionada con la curvatura del potencial:

$$\beta = \nu \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde  $k_e$  es la constante de fuerza del oscilador en el mínimo del pozo de potencial.

La Ecuación 2.11 describe muy bien los resultados experimentales, incluidos la ruptura del enlace, la disminución de la separación entre los niveles vibracionales cuando aumenta su energía, y una probabilidad distinta de cero para las transiciones entre niveles no consecutivos (sobretonos) y para las bandas de combinación.

Según el potencial de Morse, la molécula presenta su configuración más estable en el punto  $r_{eq}$ . Si se intentan acercar los átomos que componen la molécula diatómica, la energía potencial aumenta exponencialmente debido a las repulsiones entre los núcleos, y si se suministra a la molécula una energía superior a  $D_e$  el aumento en la amplitud de la oscilación provoca la disociación de la molécula.



**Figura 2.3.** Energía potencial en función de la distancia a la posición de equilibrio de los núcleos atómicos en vibración para una molécula diatómica, que sigue el comportamiento de un oscilador anarmónico. La línea verde corresponde a un oscilador armónico.

Aplicando la ecuación de Schrödinger a un oscilador con potencial Morse se obtienen los correspondientes niveles de energía:

$$E_v = h\nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde  $\nu_e$  es la frecuencia de resonancia armónica (distinta de  $\nu_0$  del oscilador armónico clásico);  $v$  es el número cuántico vibracional y  $\chi_e$  es la constante de anarmonicidad. Los niveles energéticos correspondientes a la función de Morse convergen con el crecimiento de energía porque:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu_e - 2x_e(v+1)h\nu_e \quad \text{Ec. 2.14}$$

y en el caso concreto de la transición entre el nivel fundamental y el primer excitado:

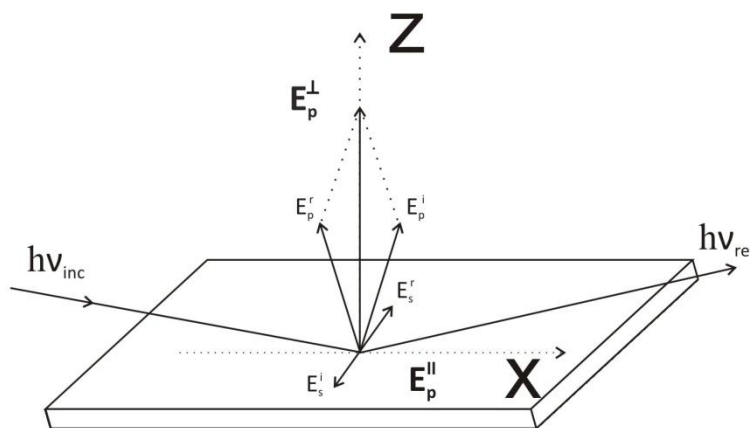
$$E_1 - E_0 = h\nu_e(1 - 2x_e) \quad \text{Ec. 2.15}$$



Como consecuencia de la anarmonicidad, las transiciones con  $|\Delta\nu| > 1$  (sobretonos o armónicos) están permitidas aunque son menos probables que aquellas con  $\Delta\nu = \pm 1$  y, por tanto, menos intensas.

### 2.1.1.2 Espectroscopía de reflexión

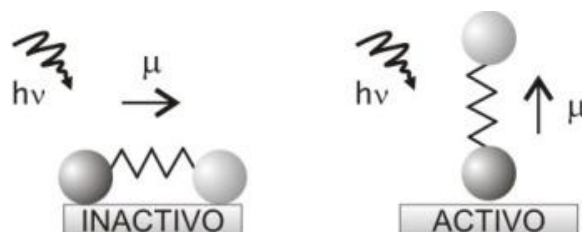
En espectroscopía de reflexión, bien sea reflexión especular o reflexión total atenuada (ATR), a las reglas de selección se añade la *regla de selección superficial*. El vector campo eléctrico de un haz de luz que se refleja en una superficie puede descomponerse en dos componentes perpendiculares entre sí, una paralela al plano de incidencia,  $E_p$  (luz polarizada p), y otra perpendicular al plano de incidencia,  $E_s$  (luz polarizada s), (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Representación esquemática de la reflexión de una onda electromagnética en una superficie reflectante.

Cuando la superficie tiene una alta reflectividad (como es el caso de los metales en el infrarrojo debido a su alta conductividad óptica a estas frecuencias,  $\sigma(\omega)/\omega > 10$ ), tanto  $E_s$  como la componente paralela a la superficie de  $E_p$  ( $E_p^{\parallel}$ ), sufren al reflejarse un cambio de fase de  $180^\circ$ , de manera que los campos eléctricos de los haces incidente y reflejado se cancelan en la superficie, y la intensidad del campo eléctrico paralelo a la superficie de la onda estacionaria es cero. Por el contrario, las componentes perpendiculares a la superficie de  $E_p$  ( $E_p^{\perp}$ ) de los haces incidente y reflejado están en fase, de manera que se suman, y la intensidad del campo eléctrico perpendicular a la superficie de la onda estacionaria alcanza su valor máximo para ángulos de incidencia altos ( $88^\circ$ ).

En consecuencia, sólo aquellos modos vibracionales de especies presentes en la interfase que tengan una componente del momento dipolar dinámico perpendicular a la superficie del metal distinta de cero, pueden interactuar con el vector campo eléctrico de la onda estacionaria y provocar absorción (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Regla de selección superficial. Sólo los modos vibracionales con una componente perpendicular del momento dipolar dinámico son activos en IR.

La ley de Snell relaciona el ángulo de incidencia con el ángulo de refracción:

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad \text{Ec. 2.16}$$

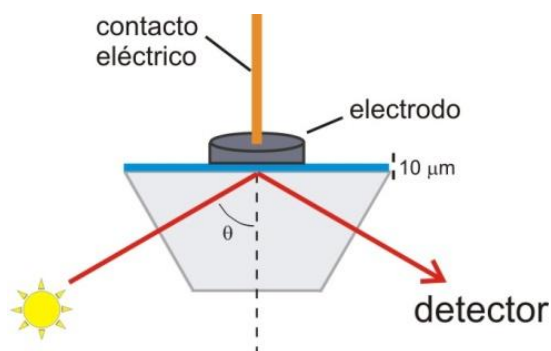
Una consecuencia directa de la Ley de Snell es el fenómeno llamado *reflexión interna total*. Se produce cuando la radiación incide en la interfase entre dos medios con distinto índice de refracción, tal que  $n_1 > n_2$ . Entonces existe un ángulo crítico de incidencia ( $\theta_c$ ), por encima del cual el valor del ángulo refractado es siempre mayor de  $90^\circ$ . En estas condiciones, toda la radiación incidente se refleja y nada se transmite. Este fenómeno, por razones obvias, se conoce como reflexión interna total, y el valor del ángulo crítico viene dado por:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad \text{Ec. 2.17}$$

### Espectroscopía de reflectancia externa

Una configuración especialmente utilizada en el estudio de la interfase electrodo-electrolito es la espectroscopía de reflectancia externa. En ella, la radiación infrarroja se refleja en la superficie del electrodo tras atravesar una fina capa de electrolito (1-10  $\mu\text{m}$ ) formada al presionar el electrodo sobre la ventana de IR, generalmente un prisma de fluorita (Figura 2.6). El uso de esta configuración permite reducir la absorción de radiación infrarroja por el electrolito. Sin embargo, presenta dos problemas derivados de la configuración de película delgada: (i) el transporte de masa

está limitado y (ii) la resistencia de la película de electrolito es muy alta, por lo que la constante de tiempo de la celda es muy grande y se producen caídas óhmicas considerables cuando fluye una corriente eléctrica.



**Figura 2.6.** Esquema de la configuración de reflectancia externa. En espectroscopía de reflexión externa con superficies metálicas, se trabajará con ángulos de incidencia en la interfase ventana-electrolito lo más próximos posible al ángulo de Brewster,  $\theta_B$ , para conseguir que llegue a la superficie del metal la mayor cantidad posible de luz polarizada p, pero siempre menores al  $\theta_c$ , para asegurar que no se produce reflexión interna total.

#### ATR-SEIRAS

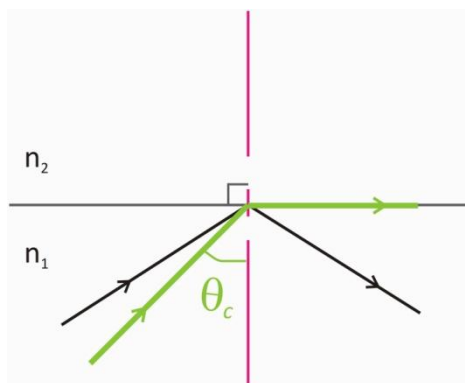
La espectroscopía infrarroja intensificada por la superficie (*surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy*, SEIRAS) se descubrió a raíz del fenómeno SERS (*surface-enhanced Raman scattering*). En general, se puede hablar de espectroscopía vibracional intensificada por la superficie (*surface-enhanced vibrational spectroscopy* (SEVS))<sup>4</sup>, que incluye Raman y técnicas de IR.

El efecto SEIRA se origina por la presencia de campos eléctricos muy intensos en la superficie de islas presentes en una superficie metálica rugosa, las cuales tienen un tamaño mucho menor que la longitud de onda de la radiación.<sup>5</sup> Estos campos eléctricos muy intensos se deben a la excitación de plasmones superficiales (un plasmón es una oscilación colectiva de los electrones del material) por los fotones de la radiación incidente en la superficie de las nanoislas de la superficie metálica. El efecto SEIRA se observa en transmisión, reflexión total atenuada (ATR), reflectancia externa y en reflectancia difusa.

El grado de intensificación o *enhancement* depende enormemente de la morfología de la superficie del metal.<sup>6</sup> Para que haya efecto SEIRA, la partículas metálicas (en ATR

un depósito metálico sobre un sustrato no metálico) deben estar depositadas o dispersas en una superficie o matriz no metálica<sup>7</sup> con una baja conductividad (reflectancia), y no deben formar una película continua, sino que debe estar formada por partículas (islas) de cuyo tamaño y distribución en la superficie depende el factor de *enhancement*. Se obtiene un mayor *enhancement* cuando hay un mayor número de islas del metal y éstas no se tocan entre sí (justo por debajo del límite de percolación), aunque en estas condiciones se pueden producir otros fenómenos, como la aparición de bandas de absorción negativas o bipolares.<sup>8,9</sup> Como el mecanismo de intensificación es puramente electromagnético, tanto las moléculas quimisorbidas como las que se encuentran fisorbidas a la superficie del metal presentan un factor de *enhancement* similar. El campo eléctrico que se crea alrededor de cada partícula responsable de la intensificación es perpendicular a la superficie en cualquier punto, por lo que se sigue cumpliendo la regla de selección superficial.

La espectroscopía SEIRA (SEIRAS) tiene un gran número de aplicaciones, tanto en análisis cuantitativo como cualitativo. En el caso particular de la electrocatálisis, permite realizar espectroscopía ATR-SEIRAS con una resolución temporal relativamente alta.



**Figura 2.7.** Esquema del proceso de reflexión interna total. Cuando la luz polarizada pasa de un medio con mayor índice de refracción a otro con menor índice de refracción ( $n_1 > n_2$ ), con un ángulo de incidencia mayor al ángulo crítico, siendo  $\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ , se produce reflexión total en la interfase.

Al contrario que en la configuración de reflectancia externa, en la configuración de ATR se utilizan ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico,  $\theta_c$ , en la interfase ventana-electrolito, de manera que la radiación infrarroja no atraviesa la interfase y

todo el haz se refleja (Figura 2.7). Cuando se produce reflexión total, se crea una onda estacionaria en la interfase cuyo campo electromagnético penetra en el medio que presenta menor índice de refracción. Este campo se denomina onda evanescente, y su intensidad decae exponencialmente con la distancia a la interfase:<sup>10</sup>

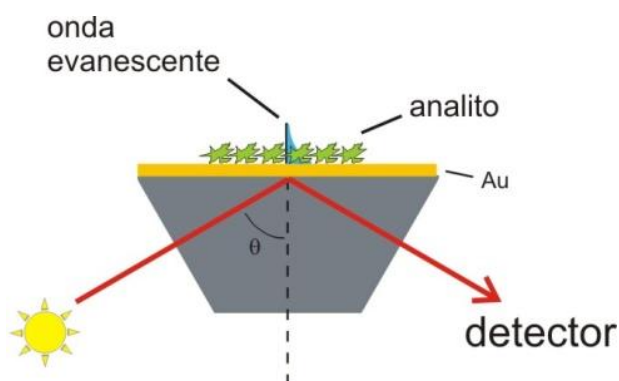
$$I = I_0 \exp [-z/d_p] \quad \text{Ec. 2.18}$$

donde  $z$  es la distancia en la dirección normal a la interfase,  $I_0$  es la intensidad a  $z = 0$  y  $d_p$  es la longitud de penetración, es decir, la distancia a la cual  $I = I_0/e$ , que viene dada por:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad \text{Ec. 2.19}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda;  $\theta$  es el ángulo de incidencia ( $\theta > \theta_c$ );  $n_1$  es el índice de refracción de la ventana de ATR y  $n_2$  es el índice de refracción del electrolito. Para una disolución acuosa, usando un prisma de Si, a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $n_1 = 3.5$  y  $n_2 = 1.26$ ) y con  $\theta = 60^\circ$ , la profundidad de penetración de la onda evanescente es de 293 nm.

En la configuración de Kretschmann (Figura 2.8), se deposita una película metálica sobre una ventana transparente al IR.



**Figura 2.8.** Esquema de la configuración Kretschmann para una película de Au.

Si la película metálica es lo suficientemente delgada (30–50 nm) como para permitir a la onda evanescente penetrar hasta la interfase metal-electrolito, la radiación infrarroja puede interactuar con las moléculas presentes en la doble capa electroquímica y en una de película de electrolito de unas decenas de nm de espesor.

### 2.1.2 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA DE SONDA DE BARRIDO (*scanning probe microscopy, SPM*)

En las técnicas de microscopía de sonda de barrido se mide la interacción entre una sonda y una superficie sobre la que la sonda realiza un barrido con una separación sonda-superficie muy pequeña (por eso se llaman también microscopías de proximidad), obteniéndose un mapa de la magnitud de la interacción con la superficie. Esta familia de técnicas abarca varios tipos de microscopios, que se clasifican en función del tipo de interacción que se utilice para obtener el mapa de la superficie. El microscopio de efecto túnel (*scanning tunnelling microscope, STM*) mide la corriente túnel entre una punta metálica muy afilada y la muestra cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambas. El microscopio de fuerza atómica (*atomic force microscope, AFM*) mide las fuerzas de atracción o repulsión que surgen entre una punta de un material duro (típicamente Si o SiN), también muy afilada, y la muestra cuando se encuentran muy próximas. El microscopio de fuerzas magnéticas (*magnetic force microscope, MFM*) es una variante del AFM donde se mide la interacción magnética entre la punta y la muestra. El microscopio óptico de campo cercano (*scanning near-field optical microscope, SNOM*) mide la interacción de la onda evanescente sobre la superficie de una punta muy aguda de un material ópticamente transparente con la superficie de la muestra, de manera que permite superar el límite impuesto por la difracción de la luz a la resolución que se puede obtener con una microscopía óptica.

#### 2.1.2.1 STM

Su funcionamiento se basa en la combinación de dos principios: el efecto túnel y el efecto piezoeléctrico.

En mecánica clásica, una partícula no puede pasar de un nivel de energía a otro igual o inferior, separados por una barrera de potencial, sin adquirir antes la energía necesaria para superar esta barrera. Sin embargo, según la mecánica cuántica, la posición de los electrones de un nivel energético dado no se puede determinar con precisión, sino que éstos ocupan una nube de probabilidad que puede extenderse hasta el otro lado de la barrera de potencial, si ésta es lo suficientemente estrecha (típicamente unos pocos nm). En estas condiciones, los electrones pueden pasar de un

nivel de energía a otro igual o inferior sin necesidad de superar la barrera de potencial, generándose una corriente eléctrica que se denomina corriente túnel ( $I_T$ ). Esto es lo que ocurre cuando dos materiales conductores, o un material conductor y otro semiconductor, se aproximan uno al otro hasta dejar entre ellos una separación muy pequeña (1-2 nm) y se aplica entre ellos una diferencia de potencial.  $I_T$  aumenta linealmente con la diferencia de potencial y disminuye exponencialmente con la separación entre los dos materiales, según la ecuación:

$$I_t \propto V_t \rho_s(0, E_f) e^{(-Ad\sqrt{\phi})} \quad \text{Ec. 2.20}$$

donde  $V_t$  es el potencial bias;  $\rho_s(0, E_f)$  es la densidad local de estados en el nivel de Fermi;  $A$  es una constante;  $d$  es la distancia entre la punta y la muestra y  $\phi$  es la barrera de potencia.

La dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra implica que una pequeña variación en la distancia se traduce en un gran cambio en la corriente, lo que confiere al microscopio de efecto túnel una gran resolución en la dirección perpendicular a la superficie, de hasta 0.01 Å.

El efecto piezoeléctrico, descubierto por Jacques y Pierre Curie en 1880,<sup>11-13</sup> cerca de 100 años antes que la invención del STM, es un fenómeno físico que presentan algunos cristales debido al cual se crea una diferencia de potencial cuando éstos se someten a una deformación mecánica. Este efecto funciona también a la inversa: cuando un campo eléctrico actúa sobre ciertas caras de un cristal piezoeléctrico, éste experimenta una deformación.

El STM permite obtener mapas topográficos de una superficie con la más alta resolución posible (resolución atómica), aunque en las imágenes STM de alta resolución lo que se obtiene en realidad es un mapa de la densidad de estados superficiales (DOS) de la superficie. La alta resolución lateral que proporciona el STM (< 1 Å) es una consecuencia directa del efecto piezoeléctrico, que permite desplazar la sonda sobre la superficie en pasos de tan solo algunas fracciones de Å, y depende de lo afilada que esté la punta y de la estructura electrónica de la punta y la muestra. Este es el motivo por el cual, cuando se alcanza resolución atómica, a menudo se obtienen

imágenes con distinto aspecto de la misma muestra cuando se utilizan puntas distintas.

### 2.1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Los procesos de corrosión de metales son principalmente procesos electroquímicos, en los que simultáneamente se produce la oxidación del metal y la reducción de otras especies. La necesidad de entender estos procesos ha originado el desarrollo de una serie de técnicas electroquímicas para estudiar los procesos de corrosión y evaluar la velocidad de corrosión. Todas las técnicas electroquímicas se basan en el control y/o en la determinación de dos parámetros fundamentales: el potencial del electrodo y la corriente que fluye a través del circuito. El potencial determina o indica el nivel de Fermi del electrodo, y la corriente eléctrica determina o indica la velocidad a la que ocurren las reacciones electroquímicas en la interfase. Debido a que los procesos de corrosión varían con el tiempo, las técnicas electroquímicas presentan ciertos problemas en cuanto a reproducibilidad. Tampoco proporcionan información estructural, ni dan una idea de los procesos moleculares que están asociados con la transferencia de electrones.

#### 2.1.3.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica que se basa en registrar la corriente que fluye por un electrodo de trabajo cuando se aplica un barrido triangular de potencial a una velocidad constante ( $v = dE/dt$ ). El voltamograma cíclico (CV) es la representación de la densidad de corriente,  $j$ , en función del potencial aplicado,  $E$ .

Es una técnica que se suele emplear en las etapas iniciales del estudio de un sistema nuevo, para obtener información preliminar de los procesos que ocurren, y es especialmente útil en el estudio de especies adsorbidas, ya que cuando una especie se adsorbe sobre la superficie de un electrodo se producen cambios en el comportamiento electroquímico de éste, por ejemplo, en la capacidad interfacial.

En corrosión, la corriente se suele presentar en una escala logarítmica y a la voltametría cíclica se la denomina polarización potenciodinámica. Las velocidades de barrido que se suelen emplear son normalmente de unos pocos  $\text{mV s}^{-1}$ , para obtener



valores de intensidad correspondientes al estado estacionario. La representación gráfica se denomina curva de polarización potenciodinámica ( $\log j$  vs.  $E$ ).

### 2.1.3.2 Medidas resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o polarización lineal es, por su simplicidad, una de las técnicas electroquímicas más utilizadas durante los últimos 50 años en el estudio de los procesos de corrosión.

En 1957 Stern y Geary<sup>14</sup> desarrollaron la ecuación que lleva sus nombres, en la que establecieron una relación directa entre la densidad de corriente ( $j_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión, y la resistencia a la polarización, que es la pendiente de un gráfico de  $E$  frente a  $j$  a potenciales cercanos al potencial de corrosión.

$$j_{corr} = B/R_p \quad \text{Ec. 2.21}$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303 (b_a + b_c)] \quad \text{Ec. 2.22}$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel del proceso anódico y del catódico, respectivamente.

La constante  $B$  expresa la relación existente entre las pendientes de Tafel, y queda implícito que es indispensable un comportamiento de Tafel tanto en la reacción catódica como en la anódica para que esta ecuación pueda ser aplicada.

El uso de esta ecuación está limitado a las zonas inmediatamente cercanas al potencial de corrosión ( $\Delta E \pm 10 \text{ mV}$ ), donde sólo hay control por transferencia de carga y la dependencia exponencial de la corriente con el sobrepotencial descrita por Tafel y por la ecuación de Butler-Volmer puede aproximarse a una relación lineal. Además, al utilizar un intervalo de potencial pequeño, la naturaleza de la superficie del metal no se altera de manera significativa y las reacciones que tienen lugar durante la polarización son las mismas que ocurrirían durante el proceso de corrosión.

Cabe destacar que, a pesar de lo extendido de esta técnica en los estudios de los procesos de corrosión, presenta grandes limitaciones. La más importante es que no es un método exacto, ya que está basado en una relación lineal entre la polarización aplicada y la corriente en el entorno de  $E_{corr}$ . Además, presupone que las pendientes de Tafel permanecen constantes, así como que en la estimación de  $i_{corr}$  no

intervienen reacciones electroquímicas secundarias. A pesar de ello, esta técnica es especialmente útil para evaluar inhibidores de la corrosión y para comparar velocidades de corrosión de diferentes aleaciones en un mismo medio, asumiendo que en todos los casos  $b_a$  y  $b_c$  son los mismos.

#### 2.1.4 TÉCNICAS GRAVIMÉTRICAS

El análisis por pérdida de peso es el método más simple y más ampliamente utilizado en los estudios de corrosión, ya que no requiere del uso de procedimientos o equipos complejos y proporciona información del sistema durante largos periodos de tiempo. Se emplea para calcular velocidades de corrosión en función de la pérdida de masa y del tiempo de exposición del metal al medio agresivo, asumiendo corrosión uniforme a lo largo de toda la superficie de la muestra y proporciona un valor promedio de la velocidad de corrosión.

De la pérdida de masa se puede calcular la eficiencia del inhibidor:

$$IE = \frac{\Delta m_{N_2} - \Delta m_{Inh}}{\Delta m_{N_2}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.23}$$

donde  $\Delta m_{N_2}$  y  $\Delta m_{Inh}$  corresponden a la pérdida de masa normalizada por el área geométrica de la muestra en una disolución purgada con  $N_2$  y en presencia del inhibidor correspondiente en el caso de  $\Delta m_{Inh}$ .

Las medidas gravimétricas aplicadas al estudio de los procesos de corrosión no suelen realizarse en ausencia de  $O_2$ , puesto que la mayoría de los materiales objeto de estudio se encuentran, en condiciones naturales, expuestos al aire, y el  $O_2$  interviene de forma activa en el proceso de corrosión. Sin embargo, en las condiciones atmosféricas particulares que se dan en los pozos de petróleo, donde se pueden alcanzar temperaturas de hasta  $300^\circ\text{C}$  y presiones típicas de  $70 \text{ kg cm}^{-2}$ ,<sup>15</sup> el oxígeno está ausente, lo que hizo necesaria la desoxigenación de las disoluciones de medida.

## 2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

### REACTIVOS

Se utilizó agua ultrapura (18 MΩ cm) producida por un equipo Milli-Q Gradient A-10 (Millipore), y reactivos de grado analítico: HCl y NH<sub>3</sub> de Panreac; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> de Merck; CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF y NH<sub>4</sub>Cl de Fluka; *trans*-cinamaldehído (TCA), alcohol propargílico (PA), NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaSO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> de Aldrich; KCl de Scharlau; baño de platino comercial, Lectroless PT100 de Electroplating Engineering (Japón). Monóxido de carbono (N47, en botellas de aleación de aluminio) y Nitrógeno (N50) de Air Liquide.

### METALES

Fe (99.998%) y Ni (99.99458%) de Alfa-Johnson Matthey; aleaciones de Metal Samples Co. con la siguiente composición (% peso):

- I825: 0.01 C - 40.6 Ni - 31.1 Fe - 21.9 Cr - 2.8 Mo - 0.44 Mn - 1.9 Cu - 0.07 Si - 1.1 Ti - 0.1 Al - <0.001 P;
- L80-13Cr (U420): 0.38 C - 0.37 Ni - 85.6 Fe - 12.7 Cr - 0.05 Mo - 0.36 Mn - 0.1 Cu - 0.39 Si - <0.02 Al - 0.01 Sn - 0.02 P - 0.01 S;
- N80: 0.42 C - <0.02 Ni - 97.4 Fe - 0.012 Cr - 0.016 Mo - 1.66 Mn - 0.04 Cu - 0.19 Si - 0.001 Ti - <0.001 Al - 0.13 P - 0.14 S.

### MÉTODOS

#### Infrarrojo

En las medidas de reflectancia externa se utilizó una ventana de fluorita con forma de prisma triangular equilátero (ángulo entre las caras laterales del prisma = 60°). La radiación entra en el prisma por una de sus caras laterales con incidencia normal, minimizando así las pérdidas de energía por reflexión, y alcanza la interfase fluorita-electrolito con un ángulo de incidencia de 60° (Figura 2.9), cercano pero inferior a 64°,  $\theta_c$  a 1650 cm<sup>-1</sup>, frecuencia a la que el índice de refracción del agua es mínimo en el rango espectral en el que la fluorita es transparente. Tras sufrir refracción, la radiación atraviesa la película delgada (entre 1 y 10 μm) de electrolito e incide sobre la interfase disolución/metal con un ángulo entre 55° y 78°, en el intervalo de número de onda

entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  y 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Las medidas de reflectancia externa se llevaron a cabo utilizando disoluciones de HCl, llegando hasta concentraciones del 28% (w/w).

Como electrodo de trabajo se utilizaron discos de 8 mm de diámetro pulidos a espejo con alúmina de 0.05  $\mu\text{m}$ , y como electrodos auxiliar y de referencia se utilizaron un hilo de Pt y un electrodo de Ag/AgCl ( $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ ) de fabricación propia, respectivamente.

Los espectros de infrarrojo de reflectancia externa se adquirieron con un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1725-X, con luz polarizada p, con un polarizador Harrick de hilos paralelos de aluminio y un detector MCT de banda estrecha enfriado con  $\text{N}_2$  líquido. El compartimento de muestra se purgó constantemente con aire seco sin de  $\text{CO}_2$  (20  $\text{L min}^{-1}$ ) producido por un generador de gas de purga de Peak Scientific. Los espectros diferenciales se calcularon como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{ref}}} - 1 \quad \text{Ec. 2.24}$$

o como

$$A = -\log(R_{\text{sample}}/R_{\text{ref}}) \quad \text{Ec. 2.25}$$

donde  $R_{\text{sample}}$  y  $R_{\text{ref}}$  son los espectros tomados al potencial de muestra y de referencia, respectivamente. Así, un  $\Delta R/R > 0$  ( $A < 0$ ) indica absorción por una especie presente en la interfase al potencial de referencia y ausente al potencial de muestra, mientras que un  $\Delta R/R < 0$  ( $A > 0$ ) indica absorción de la radiación IR por una especie presente en la interfase al potencial de muestra y ausente al de referencia. Las bandas bipolares corresponden a especies presentes en la interfase tanto al potencial de referencia como al de muestra, cuya frecuencia de vibración cambia con el potencial. Cada espectro (resolución = 8  $\text{cm}^{-1}$ ) está compuesto por 100 interferogramas. Para controlar el potencial del electrodo de trabajo durante los experimentos FTIR, se utilizó un potenciostato analógico PAR 362 al cual se le acopló un generador de ondas digital programable de Stanford Research Systems, modelo DS345.

Las medidas de ATR-SEIRAS en la configuración de Kretschmann se llevaron a cabo con un espectrómetro FTIR Nicolet 6700 y los espectros se registraron con una

resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para controlar el potencial del electrodo de trabajo y registrar las curvas corriente-tiempo y los voltamogramas durante los espectros IR, se utilizaron un potenciostato analógico Wenking POS 2 y un osciloscopio digital, respectivamente. Se utilizó una ventana de silicio con forma de prisma triangular equilátero sobre el que se depositaron diferentes películas metálicas. Las películas de Pt para ATR-SEIRAS se depositaron químicamente<sup>16</sup> sobre una película de Pd que previamente se había depositado sobre el prisma de Si, para facilitar la adhesión del Pt al sustrato. Se utilizó un baño de disolución comercial de Pt (LECTROLESS PT100) a  $60^{\circ}\text{C}$ , con el que se cubre una de las caras del prisma durante 2 min. Las películas de Au se prepararon cubriendo la superficie del prisma de Si con una disolución que contenía  $\text{NaAuCl}_4$  a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 3 min.<sup>17</sup> Las películas de  $\text{Fe}^{18}$  y  $\text{Ni}^{19}$  se depositaron electroquímicamente sobre películas de Au, a partir de disoluciones que contenían bien  $\text{FeSO}_4$ , aplicando un potencial de  $-0.95\text{ V}$  durante 10 min, o bien  $\text{NiSO}_4$ , aplicando un potencial de  $-0.95\text{ V}$  durante 30 min. Estas películas metálicas se emplearon como electrodo de trabajo. En todos los casos, las películas metálicas obtenidas eran muy reflejantes y presentaban un espesor estimado  $< 50\text{ nm}$ . Los voltamogramas cíclicos realizados resultaron idénticos a aquéllos realizados con metales masivos. Los espectros ATR-SEIRAS se registraron con luz polarizada p y se calcularon en unidades de absorbancia (Ec. 2.25).

## STM

Las medidas EC-STM se realizaron utilizando monocristales de  $\text{Au}(111)$  y  $\text{Pt}(111)$  de 10 mm de diámetro de Mateck (Jülich, Alemania) como electrodos de trabajo. Antes de cada medida se calentaban a la llama de un mechero Bunsen y en el caso del Pt se enfriaba en una atmósfera de  $\text{H}_2\text{-N}_2$ . Se utilizó un microscopio túnel PicoLE de Molecular Imaging con un controlador PicoScan 2100. Las puntas se prepararon a partir de un hilo de W policristalino mediante disolución electroquímica en  $\text{NaOH } 2\text{ M}$  y se recubrieron con laca electroforética o con un polímero termoplástico (etil-vinil acetato), con el objetivo de reducir la corriente faradaica en la interfase punta/electrolito. Se utilizaron dos hilos de Pt, uno como electrodo auxiliar y el otro como electrodo de cuasi-referencia, aunque todos los potenciales están referidos a la escala  $\text{Ag/AgCl (KCl}_{\text{sat.}})$ . Los electrodos recubiertos con TCA para los experimentos STM se prepararon mediante inmersión del monocristal en una disolución que contenía TCA

5 mM en  $\text{HClO}_4$  0.1 M durante 5 min, tras lo cual se enjuagaba el electrodo con agua ultrapura y se procedía al montaje de la celda electroquímica. Las medidas se realizaron en  $\text{HClO}_4$  0.1 M y se registraron en modo de corriente constante ( $I_T = 2 \text{ nA}$ ). Las imágenes se trataron con el software WSxM.

### Técnicas electroquímicas

Las medidas electroquímicas a presión y temperatura normales se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se emplearon discos de 12 mm de diámetro cortados a partir de chapas de 1 mm de grosor. Antes de cada medida, se sometieron a un proceso de lijado con papel de SiC (grit 600) y se sonicaron durante 5 min en acetona y posteriormente en agua para desprender las partículas adheridas a la superficie. Un hilo de platino y un electrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ ) de fabricación propia se usaron como electrodo auxiliar y de referencia, respectivamente. Se utilizó un potenciostato analógico Wenking 273 y un osciloscopio digital para la adquisición de la señal. Las medidas se realizaron en  $\text{HCl}$ , en un rango de concentraciones entre 7.5 y 28% (w/w).

En los voltamogramas cíclicos, realizados a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , el barrido se inició a potenciales justo inferiores al  $E_{\text{corr}}$ .

Las medidas electroquímicas a alta presión y temperatura se llevaron a cabo en un autoclave Cortest de 5 L de volumen, provisto de dos puertos para entrada y salida de gases, un termopar y un manómetro de presión, y los correspondientes puertos para los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia. La presión típica de trabajo fue de  $70 \text{ kg cm}^{-2}$ . Como electrodo de trabajo se utilizaron cupones cortados a partir de tuberías de aleaciones sin soldadura, con un área de exposición de  $15 \text{ cm}^2$ . Como electrodo auxiliar se utilizó un hilo de Pt y se utilizó un electrodo de referencia externa de Cortest,  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl}$  0.1 M), válido para un rango de temperaturas comprendidas entre  $25^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$ . Todos los potenciales de este trabajo han sido transformados a la escala  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ ) a temperatura ambiente. El control de la temperatura y la termostatación del autoclave se llevaron a cabo mediante una manta calefactora, siendo las temperaturas de trabajo de entre  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

Las medidas gravimétricas se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo de 3 días para I825 y 4 horas para U420 y N80. Las muestras, con un área geométrica de  $1.3 \text{ cm}^2$ , eran chapas redondas para evitar el efecto de borde, donde el proceso de corrosión es más rápido. Los ensayos se realizaron pesando las muestras antes de la inmersión y transcurrido un tiempo determinado de inmersión de la muestra en la disolución de medida, después de eliminar los productos de corrosión acumulados sobre la muestra. La velocidad de corrosión determinada gravimétricamente  $y$ , expresada en dimensiones de  $\text{M L}^{-2} \text{ T}^{-1}$ , es el promedio del valor de tres muestras ensayadas en condiciones experimentales idénticas. Las muestras se introdujeron en vasos de precipitado conteniendo disoluciones de HCl (i) sin desoxigenar, (ii) en ausencia de  $\text{O}_2$ , (iii) saturadas con CO, (iv) con TCA o PA 5 mM y (v) con TCA o PA saturadas con CO.

## Referencias

- (1) *Atom Vibrations in Solids: Amplitudes and Frequencies*; Levitin, V. V., Ed.; Cambridge Scientific Publishers, 2004.
- (2) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, 389, 457.
- (3) Morse, P. M. *Physical Review* **1929**, 34, 57.
- (4) Aroca, R. F. et al. *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 324A.
- (5) Moskovits, M. *Reviews of Modern Physics* **1985**, 57, 783.
- (6) Osawa, M. et al. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 1497.
- (7) Osawa, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1997**, 70, 2861.
- (8) Pecharroman, C. C., A.; Gutierrez, C. J. *Electroanal. Chem.* **2002**, 529, 145.
- (9) Pecharroman, C. et al. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 91.
- (10) Harrick, N. J.; du Pré, F. K. *Appl. Opt.* **1966**, 5, 1739.
- (11) Curie, J.; Curie, P. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1880**, 91, 294.
- (12) Curie, J.; Curie, P. *C R Acad Sci Gen.* **1880**, 91, 383.
- (13) Curie, J.; Curie, P. *C R Acad Sci Gen.* **1880**, 93, 1137.
- (14) Stern, M.; Geary, A. L. J. *Electrochem. Soc.* **1957**, 104, 56.
- (15) Farquhar, G. B.; Ward, M. H. *Corrosion Prevention and Control* **1994**.
- (16) Miki, A. et al. *Chem. Commun.* **2002**, 1500.
- (17) Miyake, H. et al. *Electrochemistry Communications* **2002**, 4, 973.
- (18) Huo, S. J. et al. *Analytical Chemistry*, 82, 5117.
- (19) Lachenwitzer, A.; Magnussen, O. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 7424.



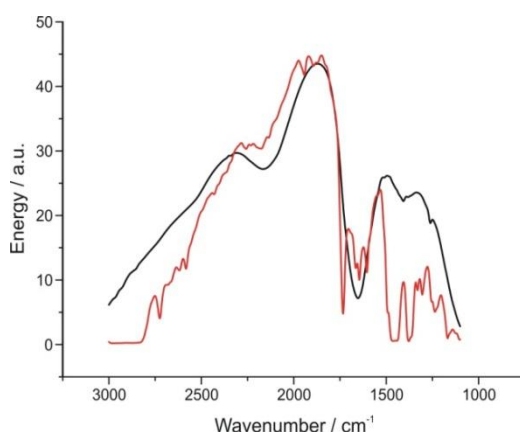
## Capítulo 3

### Resultados y discusión

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio del monóxido de carbono como inhibidor de la corrosión y su interacción con otros inhibidores en disoluciones de HCl con concentraciones de hasta 28%. El uso de estas disoluciones tan ácidas, en las que la fluorita es muy soluble, era una dificultad aparentemente insoslayable a la hora de intentar estudiar la adsorción de CO sobre Fe, Ni y las aleaciones mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia externa. Sin embargo, conseguimos desarrollar un método para poder realizar medidas *in situ* de espectroscopía infrarroja de reflectancia externa en medio fuertemente ácido usando ventanas de fluorita.<sup>1</sup>

El método consiste en cubrir la superficie del prisma de fluorita usado como ventana con una película de polipropileno atáctico adherido a la ventana de fluorita con un adhesivo acrílico, que actúa como un acoplador óptico,<sup>2</sup> evitando la aparición de patrones de interferencia que distorsionarían los espectros.

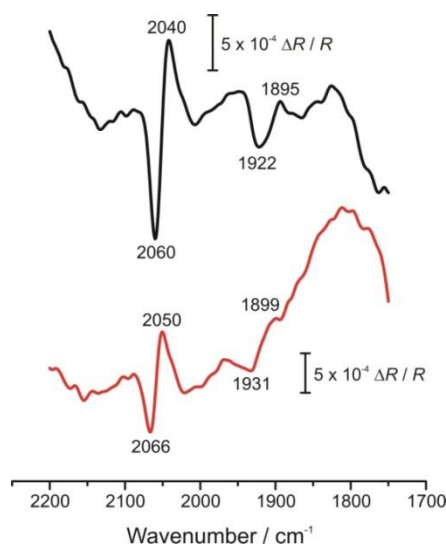
En la Figura 3.1 se muestra la curva de energía que se obtiene cuando la radiación infrarroja atraviesa la ventana de fluorita y una película delgada (1-10  $\mu\text{m}$ ) de agua ultrapura, y se refleja en un disco de Ni.



**Figura 3.1.** Curva de energía obtenida al reflejarse la radiación IR sobre un disco de Ni sumergido en agua ultrapura y presionado contra una ventana prismática de fluorita (negro), y contra una ventana prismática de fluorita protegida con una película de polipropileno con adhesivo acrílico (rojo).

La curva negra corresponde a la curva de energía adquirida con una ventana de fluorita desnuda, y la curva roja cuando la ventana ha sido cubierta con una película de polipropileno con adhesivo acrílico. Se observa que entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  la película de polipropileno no afecta apenas a la transmitancia de la ventana de fluorita, excepto por la banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carboxílico del adhesivo acrílico. A frecuencias menores aparecen las bandas características del polipropileno, a  $1457$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, la presencia de la película de polipropileno con adhesivo acrílico no debería afectar a los espectros infrarrojo de CO quimisorbido sobre los materiales objeto de estudio, que suele aparecer en la zona del espectro entre  $1850$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

En efecto, los espectros CO adsorbido sobre Ni en HCl 7.5% y 28% obtenidos utilizando este nuevo método (Figura 3.2) son consistentes con los obtenidos en trabajos anteriores,<sup>3,4</sup> en los que se estudió la adsorción de CO sobre electrodos de Ni a pH 3-14. Las bandas correspondientes a  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$  aparecen a  $2050$  y  $1905\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, en el espectro en HCl 7.5%, y a  $2060$  y  $1920\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro en HCl 28%. Las frecuencias son más altas en HCl 28% que en HCl 7.5% debido al efecto Stark.<sup>5,6</sup>



**Figura 3.2.** Espectro de CO quimisorbido sobre un electrodo de Ni en disoluciones saturadas con CO, tras borboteo de CO en la disolución durante 20 min a  $E = -0.3\text{ V}$ . HCl 7.5%,  $E_{\text{ref}} = -0.3\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.1\text{ V}$  (línea negra); HCl 28%,  $E_{\text{ref}} = -0.2\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.1\text{ V}$  (línea roja).

### 3.1 El CO como inhibidor de la corrosión.

La adsorción de CO sobre electrodos de Fe, Co o Ni dificulta la oxidación o la disolución de la superficie<sup>3,4,7,8</sup>, un fenómeno que ya describió Uhlig en 1940 para el caso del acero inoxidable,<sup>9</sup> como consecuencia de la fortaleza del enlace de quimisorción entre el CO<sup>3,8,10,11</sup> y los átomos de la superficie de estos metales. A continuación se describe un estudio de la inhibición de la corrosión de electrodos de Fe, Ni, Incoloy-825 (I825), Uniloy-420 (U420) y acero al carbono N80 en disoluciones muy ácidas con una alta concentración de cloruros (HCl al 7,5%, 15%, 20% y 28%). Gracias al sencillo método descrito en la sección anterior, desarrollado en nuestro grupo,<sup>1</sup> hemos podido usar espectroscopía infrarroja en la configuración de reflectancia externa para estudiar la adsorción de CO en estas disoluciones muy ácidas usando ventanas de fluorita.

Puesto que las tres aleaciones objeto de estudio contienen una alta proporción de Fe y, en el caso de I825, también de Ni, es necesario conocer la interacción del CO con estos metales antes de acometer el estudio de la adsorción de CO sobre N80, U420 e I825. La adsorción de CO sobre Fe y Ni ya se había estudiado previamente,<sup>10,12-15</sup> pero nunca en medios tan agresivos como aquéllos a los que se exponen estas aleaciones durante el proceso de estimulación de un pozo petrolífero.

#### 3.1.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran los valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) para Fe, Ni y las tres aleaciones, medido como el potencial a circuito abierto.

$E_{corr}$  es un potencial mixto, al cual la corriente neta es cero porque las corrientes de los procesos anódico y catódico son idénticas y, por tanto, no es un potencial de equilibrio, sino que está determinado por la cinética de los procesos anódico y catódico.  $E_{corr}$  también puede ser determinado como el potencial al cual el valor de la corriente es cero en las curvas de polarización potenciodinámicas cuando éstas se realizan a velocidades lentas (que, obviamente, debería coincidir con el potencial a circuito abierto), pero los valores que se obtienen por este procedimiento a menudo dependen de la historia del electrodo, que puede provocar cambios en la composición

superficial que a menudo hacen poco reproducible el valor al cual  $i = 0$  en una curva de polarización potenciodinámica. En cambio, los valores del potencial a circuito abierto son muy reproducibles, con valores de la desviación estándar que varían entre  $\pm 5$  mV y  $\pm 30$  mV.

**Tabla 3.1.**  $E_{\text{corr}}$ , medido como potencial a circuito abierto, de Fe y Ni en disoluciones de HCl desoxigenadas y en disoluciones de HCl saturadas con CO.

	Ni		Fe	
	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{N}_2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{CO}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{N}_2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{CO}$
HCl 7.5%	-0.328	-0.300	-0.435	-0.345
HCl 15%	-0.332	-0.305	-0.440	-0.360
HCl 20%	-0.356	-0.325	-0.463	-0.376
HCl 28%	-0.370	-0.338	-0.402	-0.409

**Tabla 3.2.**  $E_{\text{corr}}$ , medido como potencial a circuito abierto, de I825, U420 y N80 en disoluciones de HCl desoxigenadas y en disoluciones de HCl saturadas con CO.

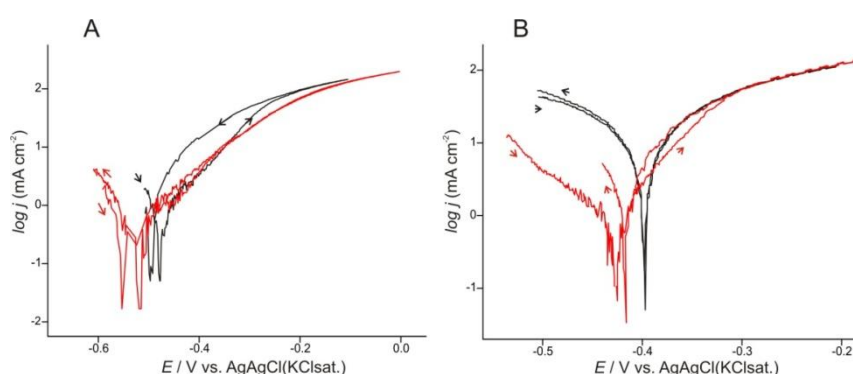
	I825		U420		N80	
	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{N}_2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{CO}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{N}_2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{CO}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{N}_2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}, \text{CO}$
HCl 7.5%	-0.209	-0.120	-0.410	-0.385	-0.467	-0.457
HCl 15%	-0.230	-0.135	-0.366	-0.345	-0.445	-0.429
HCl 20%	-0.245	-0.140	-0.383	-0.365	-0.447	-0.437
HCl 28%	-0.265	-0.175	-0.390	-0.384	-0.423	-0.418

Se observa que, con algunas excepciones, los valores de  $E_{\text{corr}}$  se desplazan, en general, hacia valores más negativos cuando aumenta la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el medio y, sin excepciones, hacia potenciales más positivos cuando la disolución está saturada con CO. La inhibición está causada por el efecto bloqueante del CO adsorbido sobre la superficie del metal, que hace que disminuya la superficie activa expuesta a la disolución y, como consecuencia, hace disminuir la velocidad de las reacciones anódica y catódica. Como regla general, observamos que cuanto mayor es el desplazamiento

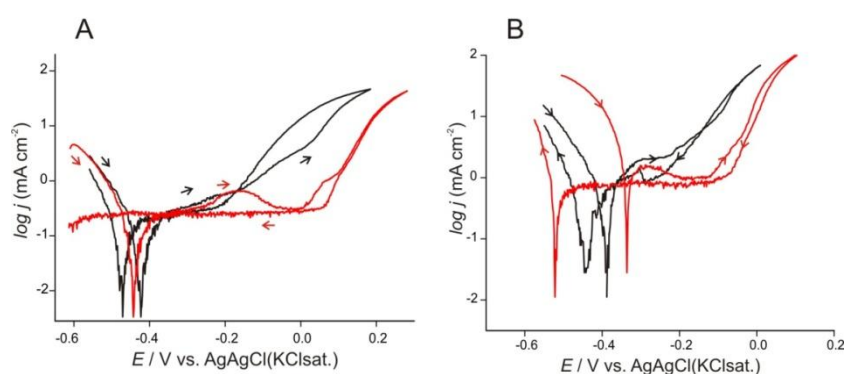
hacia valores más positivos de potencial, mayor es la inhibición de la corrosión por el CO quimisorbido (ver más abajo).

### 3.1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Para evaluar cualitativamente el efecto del CO en el comportamiento electroquímico de los metales, se midieron las correspondientes curvas de polarización potenciodinámica. Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran las curvas de polarización potenciodinámicas para Fe y Ni en HCl 7.5% y 28%, en disoluciones purgadas con N<sub>2</sub> y en disoluciones saturadas con CO.



**Fig. 3.3.** Curvas de polarización potenciodinámica a 1 mV s<sup>-1</sup> de Fe en HCl 7.5% (A) y 28% (B). La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con N<sub>2</sub>, y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

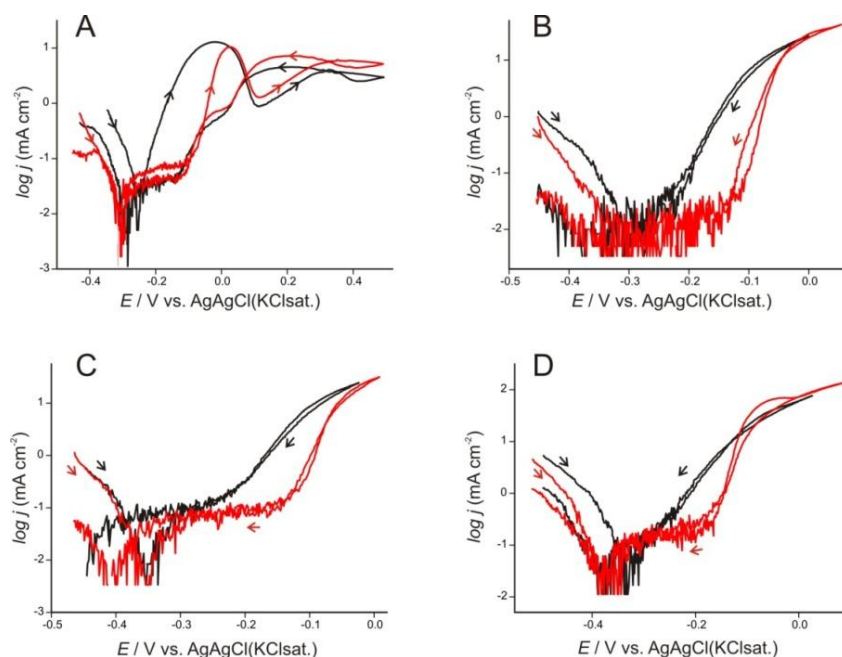


**Fig. 3.4.** Curvas de polarización potenciodinámica a 1 mV s<sup>-1</sup> de Ni en HCl 7.5% (A) y 28% (B). La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con N<sub>2</sub>, y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

Tanto en el caso de Fe (Figura 3.3) como en el de Ni (Figura 3.4) se puede observar que, en disoluciones purgadas con N<sub>2</sub>, no existe zona de pasivación y que la velocidad de corrosión aumenta exponencialmente con el potencial cuando se supera en unos 50-100 mV el  $E_{\text{corr}}$  (líneas negras en las Figuras 3.3 y 3.4). En el caso de disoluciones

saturadas con CO (líneas rojas en Figuras 3.3 y 3.4) se observa una clara disminución de la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) en el caso de Fe, mientras que en el caso de Ni aparece una zona de potencial en la cual el CO induce una clara inhibición de la corrosión.

En el caso de I825 (Figura 3.5), la curva de polarización potenciodinámica en HCl al 7,5% es diferente a la obtenida en el resto de disoluciones.

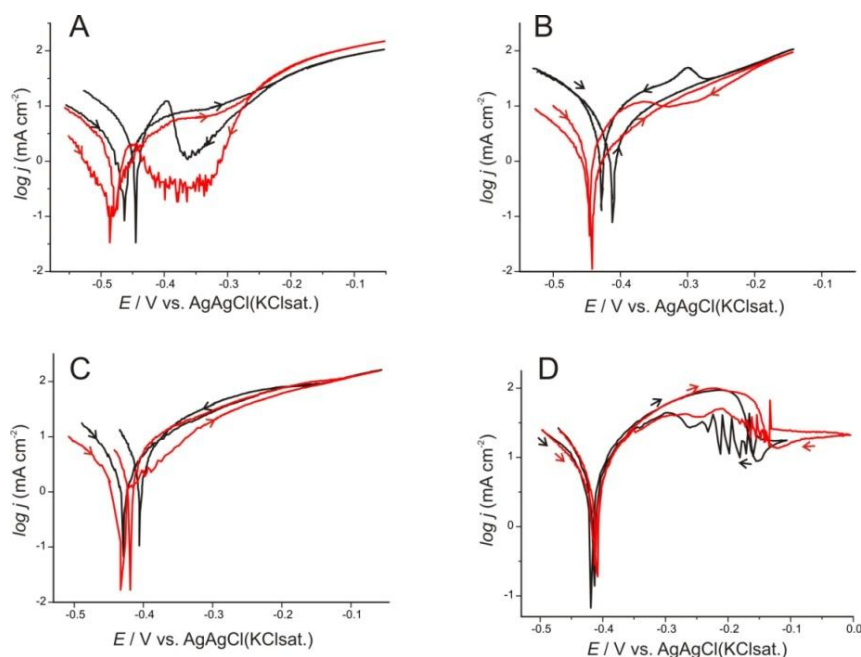


**Fig. 3.5.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de I825 en HCl 7.5% (A), 15% (B), 20% (C) y 28% (D). La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con  $\text{N}_2$ , y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

En ausencia de CO aparece un pico tras el cual la corriente aumenta exponencialmente (con una pendiente de Tafel muy alta, de 255 mV), como es habitual para un proceso de corrosión por picadura tras la ruptura de la capa pasiva, seguido de un pico de transpasivación. En el barrido negativo la corriente es mayor, lo que sugiere de nuevo un proceso de corrosión por picadura, y la repasivación ocurre a  $E = -0.1 \text{ V}$ . En presencia de CO hay una zona de inhibición de la corrosión que precede al pico de pasivación, el cual es claramente más pequeño que en ausencia de  $\text{N}_2$ . El comportamiento cambia a concentraciones mayores de HCl, en todas las cuales el comportamiento es similar: en ningún caso aparece el pico de pasivación, y aparece una zona de inhibición inducida por el CO, que desaparece a potenciales más positivos, a partir de los cuales se produce un aumento exponencial de la corriente debido,

probablemente, a la oxidación de la capa protectora de CO. La zona de inhibición inducida por el CO vuelve a aparecer en el barrido negativo, sugiriendo que el CO vuelve a adsorberse sobre la superficie.

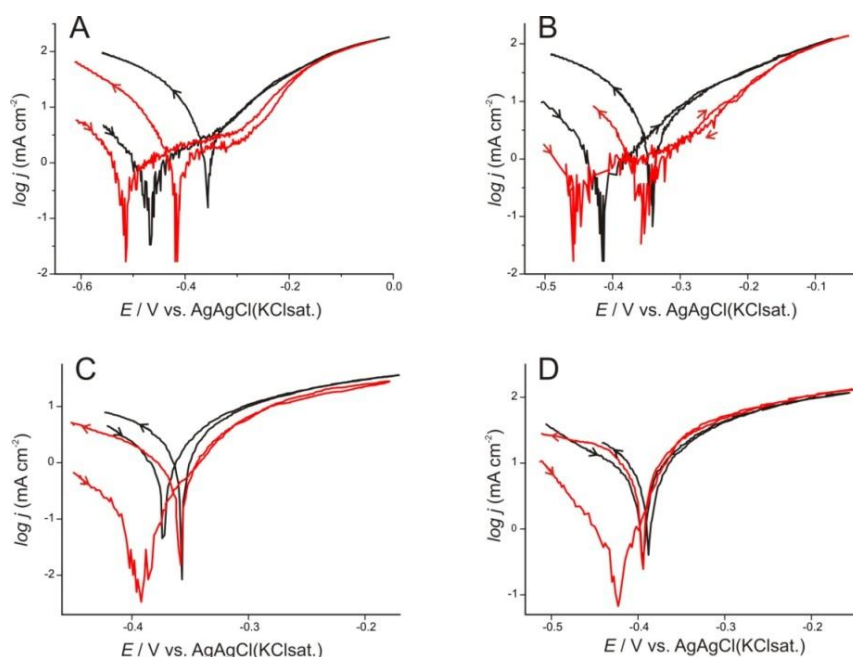
En el caso de U420 (Figura 3.6) las curvas potenciodinámicas de polarización muestran una dependencia acusada de la concentración de HCl.



**Fig. 3.6.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de U420 en HCl al 7,5% (A), 15% (B), 20% (C) y 28% (D). La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con  $\text{N}_2$ , y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

En la concentración más alta usada (HCl 28%), la curvas en disolución purgada con  $\text{N}_2$  y en disolución saturada con CO son prácticamente idénticas. A la concentración menor (HCl 7,5%) hay una zona de inhibición de la corrosión inducida por el CO. En HCl 15% y 20% el comportamiento es intermedio entre estos dos límites. Hay tres fenómenos interesantes que merecen ser destacados: (i) en HCl al 7,5% saturado con CO la repasivación a  $E < -0,2 \text{ V}$  en el barrido de vuelta es más intensa que en la misma disolución purgada con  $\text{N}_2$ ; (ii) el pico anódico a  $-0,3 \text{ V}$  en el barrido negativo en HCl al 15% purgado con  $\text{N}_2$ ; y (iii) las oscilaciones de la corriente alrededor de  $E = -0,2 \text{ V}$  en el barrido de vuelta en HCl al 28%, tanto en ausencia como en presencia de CO. Este proceso corresponde a una zona de picaduras metaestables,<sup>16-18</sup> en la que se produce nucleación, crecimiento y repasivación de las picaduras, y ocurre en el barrido de vuelta porque requiere la formación previa de una capa pasiva.

En el caso de N80, las curvas de polarización potenciodinámicas muestran una evolución gradual entre HCl 7.5% y 28% (Figura 3.7), con una zona de potencial estrecha en la que la corrosión está inhibida por el CO, cuya anchura disminuye al aumentar la concentración de HCl, desapareciendo en HCl 28%.



**Fig. 3.7.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de N80 en HCl al 7,5% (A), 15% (B), 20% (C) y 28% (D). La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con N<sub>2</sub>, y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

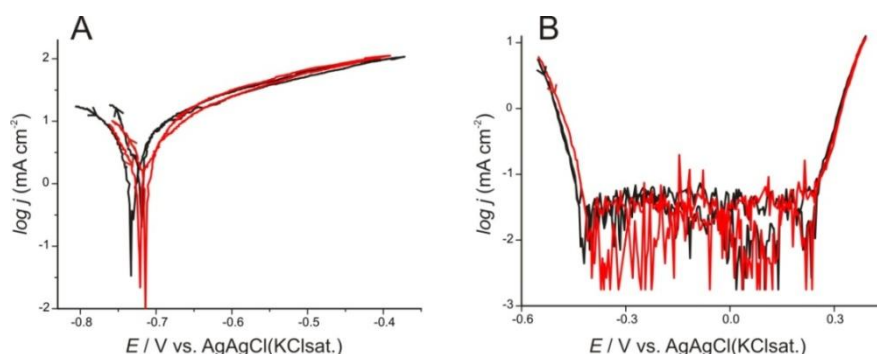
En todos los casos, excepto U420 y N80 en HCl al 28%, se observa una disminución en la corriente cuando la disolución está saturada con CO, lo que indica una clara inhibición de la corrosión. La disminución de la corriente anódica en presencia de CO a potenciales más positivos que  $E_{\text{corr}}$  va acompañada por una disminución en la corriente de evolución de hidrógeno en el límite negativo del barrido de potencial, sugiriendo que la quimisorción de CO bloquea átomos de la superficie. Por tanto, la inhibición de la corrosión por CO se debe tanto a la supresión de la reacción catódica (que, en ausencia de oxígeno, debe ser el desprendimiento de hidrógeno) como a la supresión de la disolución del metal.

Además de este efecto bloqueante, el monóxido de carbono es un reductor que puede también contribuir a inhibir la corrosión oxidándose a CO<sub>2</sub> sobre superficies con la suficiente actividad catalítica. Evidentemente, esta acción reductora del CO sólo



tendría efecto si hay CO en la disolución que pueda remplazar al CO oxidado. El CO se oxida a potenciales más negativos sobre Fe<sup>8</sup> que sobre Ni,<sup>4</sup> lo cual sugiere una mayor actividad catalítica del Fe para esta reacción, como confirma la ausencia en las curvas de polarización potenciodinámica de Fe en HCl concentrado saturado con CO de una zona plana, de corriente casi constante. En cualquier caso, no es de esperar que la oxidación de CO contribuya sustancialmente a la inhibición de la corrosión a circuito abierto.

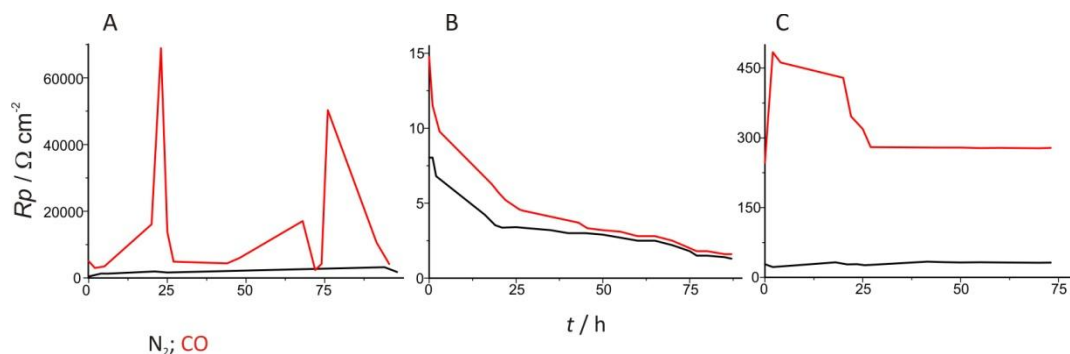
Las tres aleaciones usadas contienen Mo en cantidades que disminuyen con el grado de aleación (I825 > U420 > N80). Además, tanto I825 como U420 tienen un alto contenido en Cr, que se añade a las aleaciones para hacer la capa pasiva más uniforme y resistente. Por ello se consideró interesante estudiar la adsorción de CO sobre Mo y Cr (Figura 3.8). Se observa que el CO no se adsorbe ni sobre Cr ni sobre Mo, lo que sugiere que la inhibición de la corrosión observada se debe exclusivamente a la interacción del CO con Fe y Ni.



**Fig. 3.8.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de Cr (A) y Mo (B) en HCl 7.5%. La línea negra corresponde a disoluciones purgadas con  $\text{N}_2$ , y la línea roja a disoluciones saturadas con CO.

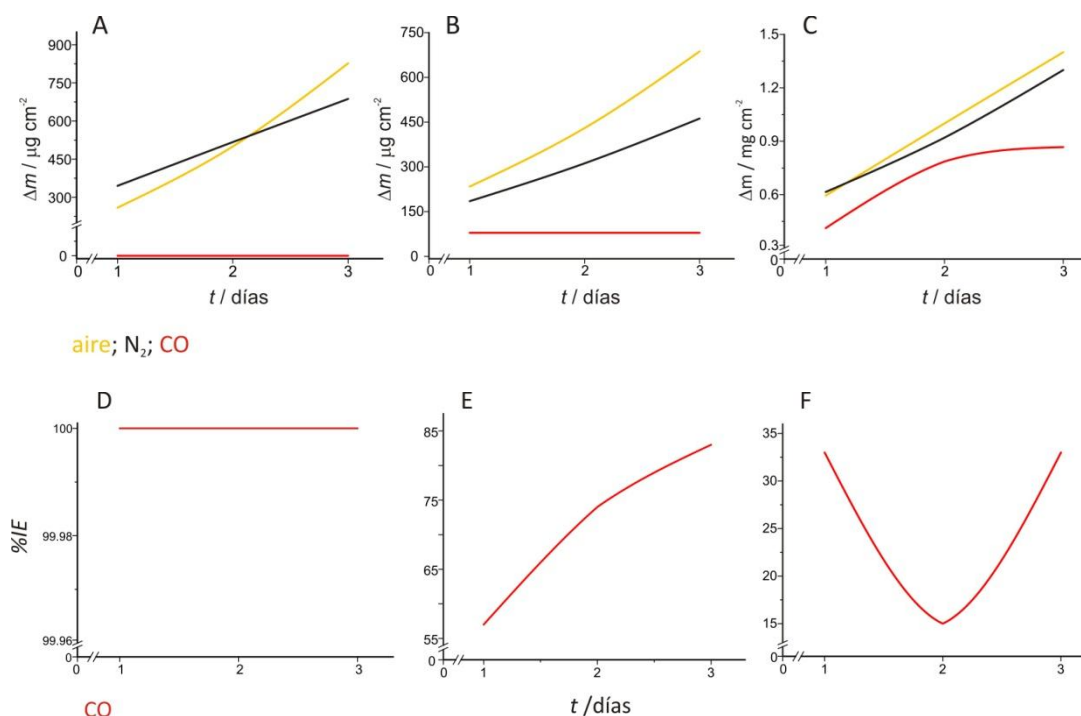
### 3.1.3 MEDIDAS GRAVIMÉTRICAS

Se determinó la resistencia a la polarización, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, midiendo la corriente en interfase cuando se polariza el electrodo en un intervalo de potenciales pequeño (10-20 mV) alrededor del potencial de corrosión. Como se muestra en la Figura 3.9, la velocidad de corrosión varía continuamente y es muy sensible a la historia del electrodo, algo que no es de extrañar debido a que el sistema está lejos del equilibrio.



**Figura 3.9.**  $R_p$  en función del tiempo para I825 (A), U420 (B) y N80 (C) en HCl 15% en ausencia (líneas negras) y en presencia (Líneas rojas) de  $\text{CO}$ .

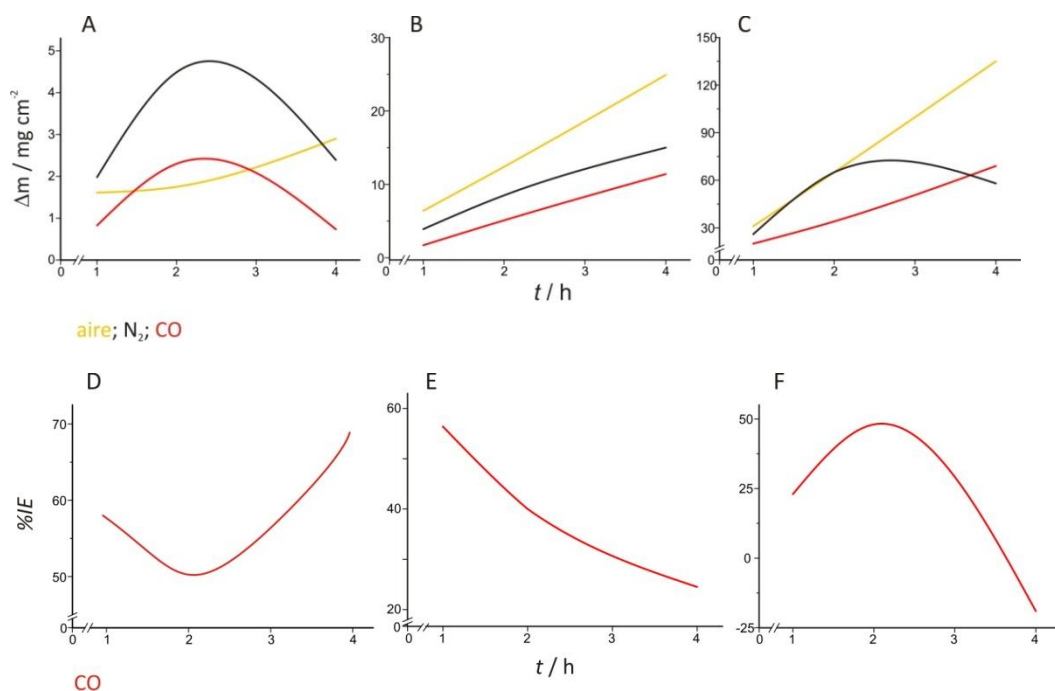
Por ello recurrimos a medidas gravimétricas de la corrosión que, en lugar de un valor instantáneo de la velocidad de corrosión, proporcionan un valor de la velocidad de corrosión promediado durante un periodo de tiempo relativamente largo. Los resultados para las tres aleaciones objeto de estudio se muestran en las Figuras 3.10-3.12.



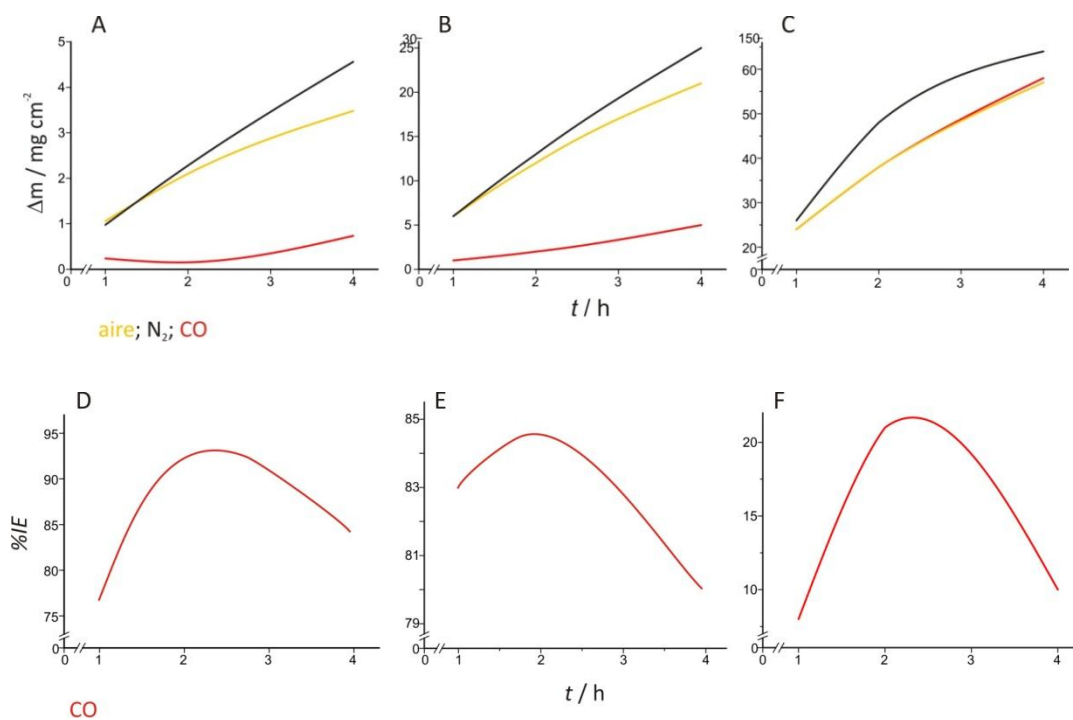
**Figura 3.10.** Medidas gravimétricas y eficiencia de la inhibición por  $\text{CO}$  (respecto a la disolución purgada con  $\text{N}_2$ ) para I825 en HCl 15% (A, D), HCl 20% (B, E) y HCl 28% (C, F).

En el caso de I825 (Figura 3.10) el  $\text{CO}$  hace que la velocidad de corrosión disminuya considerablemente. Este efecto disminuye cuando aumenta la concentración de  $\text{Cl}^-$  en

el medio, pero aún así, incluso para concentraciones de HCl de 28%, el efecto del CO como inhibidor de la corrosión es importante.



**Figura 3.11.** Medidas gravimétricas y eficiencia de la inhibición por CO (respecto a la disolución purgada con  $\text{N}_2$ ) para U420 en HCl 15% (A, D), HCl 20% (B, E) y HCl 28% (C, F).



**Figura 3.12.** Medidas gravimétricas y eficiencia de la inhibición por CO (respecto a la disolución purgada con  $\text{N}_2$ ) N80 en HCl 15% (A, D), HCl al 20% (B, E) y HCl 28% (C, F).

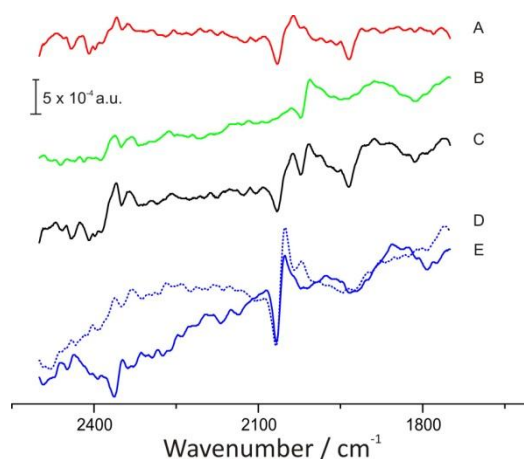
En los casos de U420 (Figura 3.11) y N80 (Figura 3.12), el efecto del CO como inhibidor es menor, comparado con I825, y la concentración de  $\text{Cl}^-$  es un factor crítico. No obstante, se alcanzan valores de eficiencia de hasta el 70% en U420 y 95% en N80.

Las medidas gravimétricas corroboran las conclusiones alcanzadas con las medidas de polarización potenciodinámicas y con las medidas de resistencia a la polarización: el CO inhibe la corrosión de todos los materiales estudiados, aunque la inhibición es claramente mayor en el caso de I825. Para las tres aleaciones se observa que la eficiencia inhibidora del CO disminuye con la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el medio y con el tiempo de exposición.

### 3.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA EXTERNA

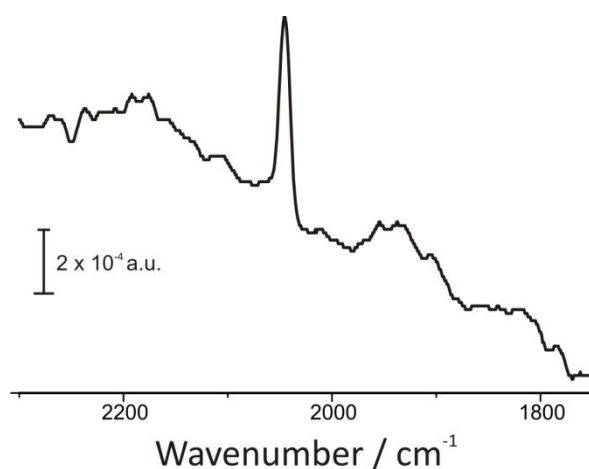
Con el objetivo de confirmar que la inhibición de la corrosión se debe al CO quimisorbido, se llevaron a cabo medidas de FTIRS en reflectancia externa.

En la Figura 3.13 se muestran los espectros de Ni (rojo), Fe (verde), I825 pulida (azul, continua) e I825 pasivada (azul, discontinua) en HCl 7.5% saturado con CO. La línea negra corresponde a la suma de los espectros de Fe y Ni. Los espectros realizados en disoluciones de HCl más concentradas son similares, pero aparecen distorsionados por la presencia de burbujas de hidrógeno que se forman a los potenciales negativos usados como referencia.



**Fig. 3.13.** Espectro SW-FTIR de (A) Ni ( $E_{\text{ref}} = 0.02 \text{ V}$ ,  $E_s = -0.25 \text{ V}$ ); (B) Fe ( $E_{\text{ref}} = -0.35 \text{ V}$ ,  $E_s = -0.4 \text{ V}$ ); (D, E) I825 ( $E_{\text{ref}} = -0.05 \text{ V}$ ,  $E_s = -0.32 \text{ V}$ ) en HCl al 7.5%. La línea continua azul (E) corresponde a I825 pulida, y la línea de puntos (D) a una muestra de I825 que se dejó 24h inmersa en HCl al 7.5%. La línea negra (C) es la suma de las líneas roja y verde, correspondientes a Ni y Fe respectivamente.

En el caso de Ni se observan algunas diferencias respecto a los resultados de Cuesta y Gutiérrez.<sup>3,4,7,8</sup> Aunque en el espectro aparecen bandas bipolares que corresponden a  $\text{CO}_\text{L}$  entre 2053 y 2072  $\text{cm}^{-1}$  y  $\text{CO}_\text{B}$  alrededor de 1925  $\text{cm}^{-1}$ , y aunque la intensidad de este último disminuye con el pH, de acuerdo con las referencias 4 y 7, se observa también una banda adicional a 2043  $\text{cm}^{-1}$  cuya frecuencia no varía con el potencial. Esta banda también aparece cuando el espectro se registra con luz polarizada s, lo que indica que la especie a la que corresponde está en la disolución, y no adsorbida sobre la superficie (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Espectro de reflectancia externa de Ni en disolución saturada con CO en HCl 7.5%, usando luz polarizada s. La banda a 2043  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en disolución.

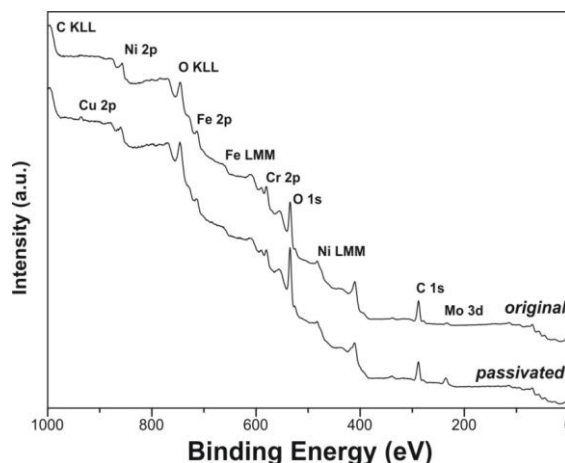
La frecuencia<sup>19-21</sup> a la que aparece permite asignar esta banda a  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en disolución y, teniendo en cuenta la baja solubilidad del  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en disoluciones acuosas y que no aparece en disoluciones con pH 3-14, se puede afirmar que su formación se debe a la reacción entre el CO y el  $\text{Ni}^{2+}$  presente en la disolución como producto de corrosión.

En el espectro de CO adsorbido sobre Fe aparece una banda bipolar correspondiente a  $\text{CO}_\text{L}$  alrededor de 2014  $\text{cm}^{-1}$ , que concuerda con los espectros registrados previamente en nuestro grupo.<sup>12</sup> Como cabría esperar, esta banda se desplaza hacia frecuencias mayores a medida que disminuye el pH, debido al desplazamiento hacia potenciales más positivos del intervalo de potencial accesible.

En el espectro de I825 pulida (Figura 3.13-E), la única banda que se observa por encima del nivel de ruido corresponde a  $\text{CO}_\text{L}$  sobre Ni. No aparecen las bandas

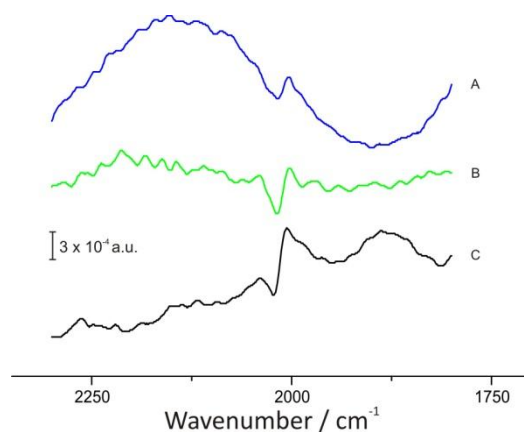
correspondientes a  $\text{CO}_B$  sobre Ni, ni a  $\text{CO}_L$  sobre Fe. La ausencia de la banda de  $\text{CO}_L$  sobre Fe es sorprendente, si tenemos en cuenta el alto contenido en Fe de la aleación. Hay dos explicaciones posibles para este fenómeno. La primera, es que el Fe presente en la aleación tiene propiedades electrónicas diferentes al Fe puro y no se produce enlace con la molécula de CO. La segunda, es que existe un fenómeno de segregación superficial, disminuyendo así la presencia de Fe en la superficie y quedando ésta enriquecida en Ni. Esta segunda hipótesis se apoya en los espectros obtenidos a partir de una muestra de I825 que ha permanecido 24 h inmersa en HCl 7.5% (I825 pasivada). En el espectro (Figura 3.13-D) aparece la banda correspondiente a  $\text{CO}_L$  adsorbido sobre Fe junto a la banda de  $\text{CO}_L$  sobre Ni. La asignación de la banda bipolar entre 2020 y 2035  $\text{cm}^{-1}$  a  $\text{CO}_L$  sobre Fe queda confirmada por la semejanza con el espectro obtenido al sumar los espectros correspondientes a Fe y Ni (Figura 3.13-C, la diferencia entre las frecuencias debida a la diferencia en los potenciales a los que se registraron los espectros, normalmente más negativos en el caso de Fe y Ni, debido a su menor resistencia a la corrosión que en el de I825).

La aparición de la banda correspondiente a  $\text{CO}_L$  sobre Fe en el espectro de I825 pasivada sugiere que el Fe en la superficie de la aleación se comporta como Fe puro, mientras que la ausencia de ésta en el espectro de I825 pulida se debe a la ausencia de Fe en la superficie. Con el objetivo de corroborar esta hipótesis se realizaron espectros XP de ambas muestras (Figura 3.15). Sin embargo, los resultados obtenidos no concuerdan con los datos de IR: no hay variación significativa en las cantidades relativas de Fe y Ni presentes en la superficie. Esta discrepancia en los resultados puede deberse a que las medidas de infrarrojo se han realizado *in situ*, y a que en espectroscopía IR de reflectancia sólo se observa la capa más superficial, mientras que las medias de XPS se obtienen necesariamente en ultra-alto vacío (UHV) y, además, la información proporcionada por esta técnica corresponde a una capa de unos 3 nm de profundidad. El espectro XP muestra un enriquecimiento en Mo en la superficie, principalmente Mo(VI). Dado que tanto el  $\text{MoO}_3$  como el  $\text{MoO}_2$  son especies insolubles en ácidos minerales, se puede interpretar el proceso de pasivación de la aleación I825 como la formación de  $\text{MoO}_3$  en la superficie.



**Figura 3.15.** Espectro XP de muestras de I825 antes (original) y después (passivated) de su inmersión en HCl 7.5% durante 24 h. Cortesía del Dr. J. F. Marco, grupo de Análisis de Superficies y Mössbauer, IQFR (CSIC).

En la Figura 3.16 se muestran los espectros de U420 y N80 en HCl  $10^{-2}$  M. Los espectros no pudieron registrarse en HCl 7.5% debido a la gran cantidad de  $H_2$  que se formaba al potencial de referencia. Los espectros obtenidos son similares al del Fe, con una única banda correspondiente a  $CO_L$  sobre Fe, lo que concuerda con lo esperado debido al alto contenido en Fe de estas muestras.



**Fig. 3.16.** Espectro SW-FTIR de (A) U420 ( $E_{ref} = -0.28$  V,  $E_s = -0.4$  V); (B) N80 ( $E_{ref} = -0.32$  V,  $E_s = -0.4$  V); (C) Fe ( $E_{ref} = -0.35$  V,  $E_s = -0.4$  V) en HCl 0.01 M.

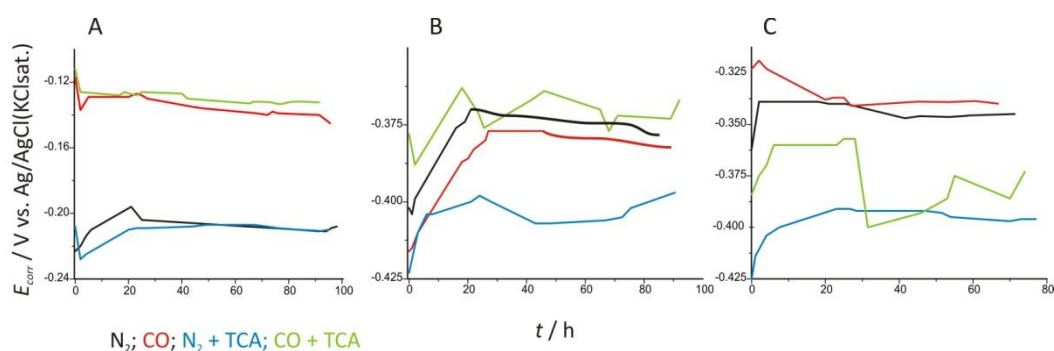
Los espectros de infrarrojo corroboran que el CO adsorbido es la especie responsable de la inhibición y que la interacción del CO con la superficie de la aleación está dominada por el componente mayoritario de ésta: Ni, en el caso de I825 y Fe, en el caso de U420 y N80.

## 3.2 Interacción de CO con otros inhibidores: TCA y PA

Por las medidas realizadas se puede concluir que el CO se quimisorbe sobre todos los materiales estudiados e inhibe el proceso de corrosión, siendo este efecto mayor para aquéllos que tienen un alto contenido en Ni. Por otro lado, tanto el TCA<sup>22-25</sup> como el PA<sup>26-30</sup> son inhibidores de corrosión específicos para materiales con alto contenido en Fe, y resulta por tanto interesante estudiar si el uso combinado de TCA o PA y CO permite alcanzar un mayor grado de inhibición de la corrosión.

### 3.2.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN Y MEDIDAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

En la Figura 3.17 se muestran la evolución del  $E_{\text{corr}}$  con el tiempo para las tres aleaciones en presencia de CO y de TCA 5mM en HCl 15%.



**Figura 3.17.** Evolución de  $E_{\text{corr}}$  con el tiempo para I825 (A), U420 (B) y N80 (C) en HCl 15% en ausencia y presencia de diferentes inhibidores. Negro:  $N_2$ ; rojo: CO; azul:  $N_2 + TCA$ ; verde: CO+TCA.

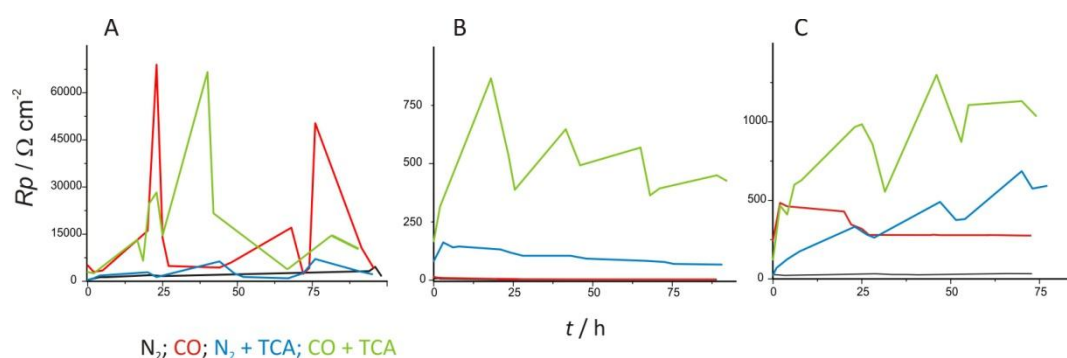
En el caso de I825 y U420 (Figuras 3.17-A y B, respectivamente)  $E_{\text{corr}}$  se desplaza hacia valores más negativos durante los dos primeros segundos de medida independientemente de la presencia o no de inhibidor (CO y/o TCA) y de la naturaleza de éste. Este comportamiento probablemente se debe a la disolución de la película de óxidos nativa. Después,  $E_{\text{corr}}$  se hace cada vez más positivo, hasta que alcanza un valor más o menos estacionario. El desplazamiento de  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más positivos se asocia habitualmente con la formación de una película protectora contra la corrosión, ya sea por crecimiento de una capa pasiva o por la adsorción de un inhibidor. En la Figura 3.17-A se observa que, para I825, cuando se usan conjuntamente CO y TCA el CO es el único responsable de la inhibición de la corrosión, ya que el TCA por si solo no



produce ningún efecto y el efecto en presencia de los dos inhibidores es similar al obtenido cuando se usa sólo CO. Estos resultados, y los obtenidos anteriormente, confirman que, en el caso de I825, la inhibición de la corrosión por CO se debe a la quimisorción de CO sobre una superficie enriquecida con átomos de Ni como consecuencia de un fenómeno de segregación superficial.

Como el TCA es un inhibidor específico para materiales con alto contenido en Fe, el efecto sobre  $E_{\text{corr}}$  es mayor en el caso de U420 y N80 que en el caso de I825.

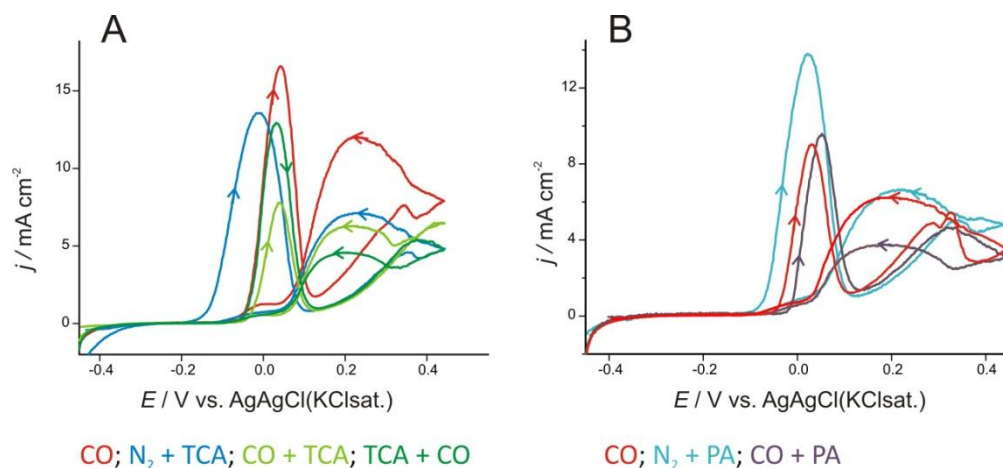
En general, y como era de esperar, la adición del inhibidor disminuye fuertemente la velocidad de corrosión obtenida por medidas de  $R_p$  (Figura 3.18). En todos los casos, y al contrario que en el caso de  $E_{\text{corr}}$ , la velocidad de corrosión presenta grandes oscilaciones en el tiempo, con variaciones en el valor de  $R_p$  superiores a un orden de magnitud, y nunca se alcanza un valor estacionario. A pesar de que la dispersión en los valores de  $R_p$  es más alta para las muestras de I825 que para U420 y N80 (indicando que este material, I825, es muy sensible a mínimas perturbaciones del sistema experimental) los valores mínimos de  $R_p$  son siempre menores en los casos de U420 que en el de I825, que presenta picos en los que  $R_p$  es muy grande, por lo que no es de extrañar que la velocidad promedio de la corrosión de I825 sea menor que la de las otras aleaciones. En todos los casos, cuando CO y TCA se añaden conjuntamente se obtiene menor velocidad de corrosión (Figuras 3.18-A, B y C).



**Figura 3.18.**  $R_p$  en función del tiempo para I825 (A), U420 (B) y N80 (C) en HCl 15% en ausencia de inhibidores y en presencia de CO, TCA, o ambos.

### 3.2.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Los voltamogramas cíclicos corroboran que el CO es el principal responsable de la inhibición de la corrosión para I825 cuando CO y TCA o PA se añaden juntos (Figura 3.19).



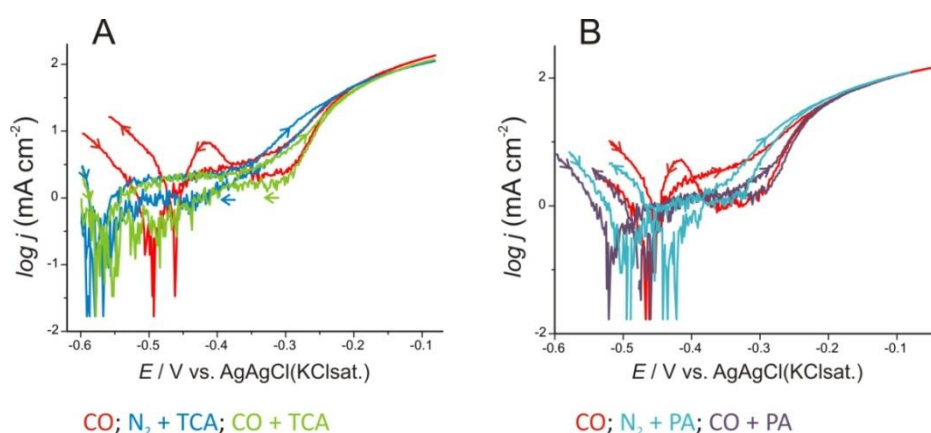
**Figura 3.19.** Voltamogramas cíclicos a 1 mV s<sup>-1</sup> de I825 en HCl al 7.5% al que se ha añadido TCA (A) o PA (B) hasta alcanzar una concentración de 5mM.

En presencia de CO, el pico de pasivación aparece a potenciales más positivos e involucra menos carga. Es decir, la cantidad de material que es necesario oxidar para formar la capa pasiva es menor. Cuando se adiciona TCA o PA junto al CO se produce un desplazamiento adicional del potencial al cual comienza la pasivación. Con la adición de TCA en presencia de CO (Figura 3.19-A), se produce una nueva disminución de la carga en el pico de pasivación, y este efecto es mayor si el TCA se añade después de saturar la disolución con CO. Además, en presencia de TCA y PA se facilita la repasivación de la superficie en el barrido de vuelta, tras la ruptura de la capa pasiva por picaduras, implicando menos carga que cuando el CO se encuentra solo, debido a que a estos potenciales el CO se ha oxidado y eliminado de la superficie y no proporciona protección contra la corrosión.

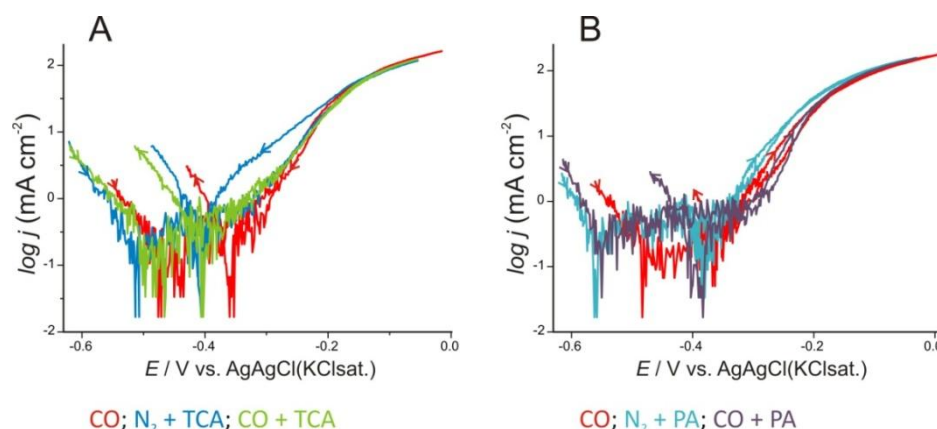
Las curvas de polarización potenciodinámica de U420 y N80 en HCl 7,5% en presencia de TCA y PA se muestran en la Figura 3.20 y 3.21, respectivamente.

A presión normal y temperatura ambiente las curvas de polarización potenciodinámica muestran que la inhibición producida por TCA y PA es similar y comparable a la que produce el CO. Cuando CO y TCA o PA se añaden conjuntamente,

no se observa un efecto sinérgico entre ellos. Tanto el TCA como el PA son inhibidores típicos para aleaciones en base Fe, como es el caso de U420 y N80. El hecho de que este efecto no se aprecie mediante el uso de curvas de polarización potenciodinámicas (a pesar de que los voltamogramas se realizaron a velocidades lentas de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) sugiere que adsorción de TCA y PA puede ser un proceso lento, y que las técnicas electroquímicas no son adecuadas para su estudio. Por ello, recurrimos a las técnicas gravimétricas.



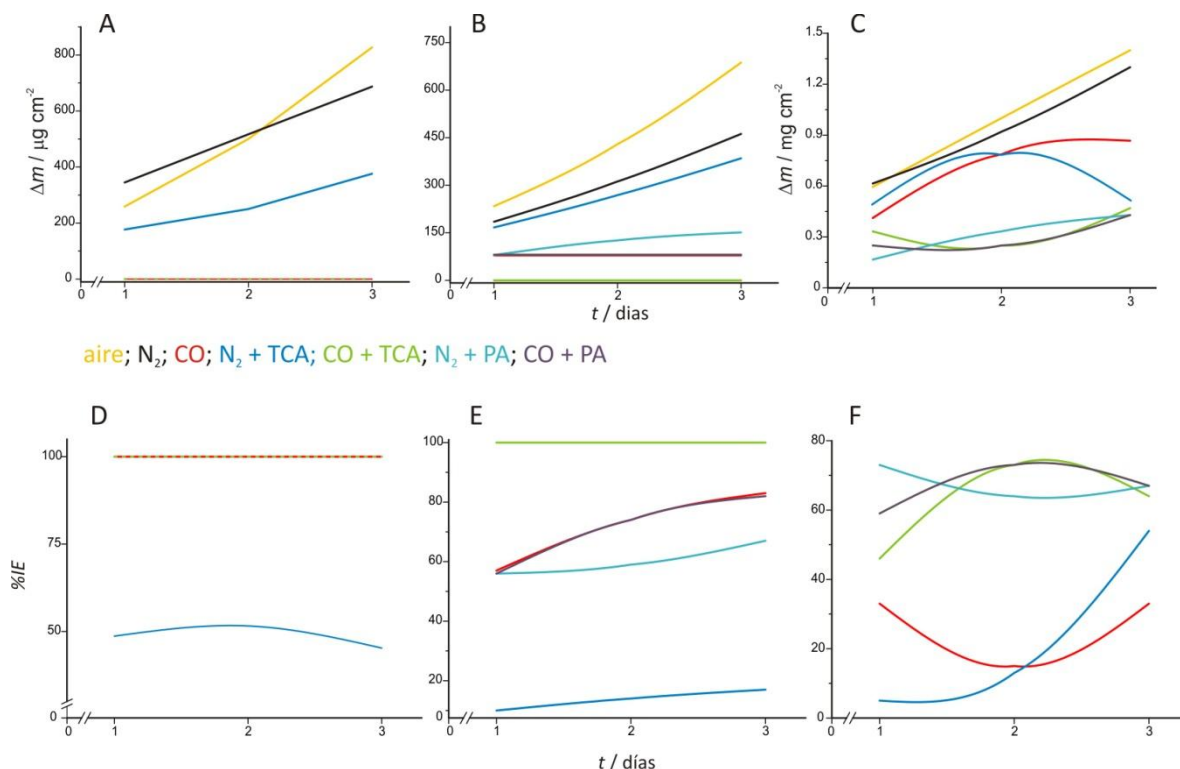
**Figura 3.20.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de U420 en HCl 7,5% al cual se ha añadido TCA (A) y PA (B) hasta alcanzar una concentración de 5 mM.



**Figura 3.21.** Curvas de polarización potenciodinámica a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  de N80 en HCl al 7,5% al cual se ha añadido TCA (A) y PA (B) hasta alcanzar una concentración de 5 mM.

### 3.2.3 MEDIDAS GRAVIMÉTRICAS

El grado de inhibición se puede determinar mejor mediante medidas gravimétricas durante periodos prolongados de, según el material, unas horas o unos días.

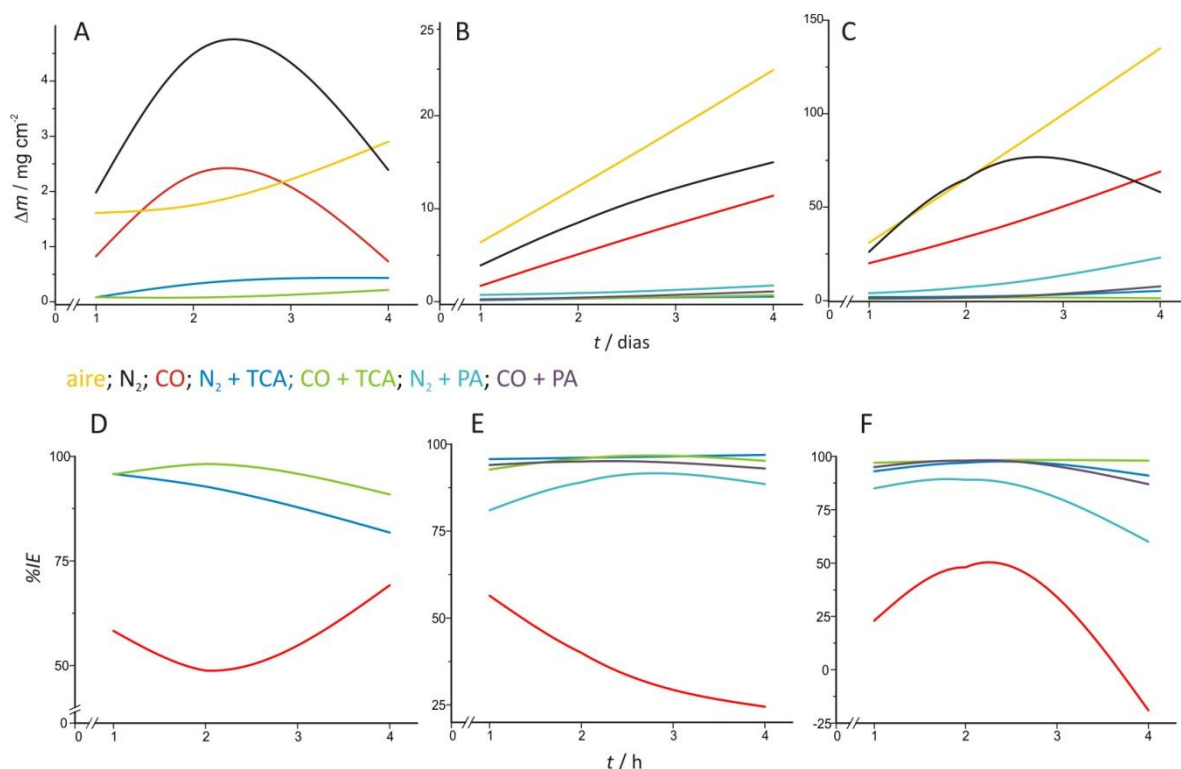


**Figura 3.22.** Medidas gravimétricas y eficiencia del inhibidor para I825 en HCl 15% (A, D), HCl 20% (B, E) y HCl 28% (C, F). En el caso de las medidas en presencia de TCA o PA su concentración era 5mM.

En la Figura 3.22 se muestran las medidas gravimétricas para I825 en presencia de CO y TCA para distintas concentraciones de HCl.

De nuevo se observa que, cuando se usa solo, el CO es más efectivo como inhibidor de la corrosión que el TCA y el PA, independientemente de la concentración de HCl, y que los mejores resultados se obtienen cuando el CO se usa en combinación con TCA o PA.

En el caso de U420 (Figura 3.23) a presión normal y temperatura ambiente tanto TCA como PA son mejores inhibidores de la corrosión que el CO, independientemente de la concentración de HCl, y de nuevo se observa que cuando se combina el CO con TCA o PA la inhibición es mayor. Para concentraciones bajas de HCl, cuando hay oxígeno en disolución la pérdida de masa es menor debido a la formación de una capa pasiva de óxidos sobre la superficie, cuya acción protectora desaparece cuando se disuelve a concentraciones de HCl más altas.

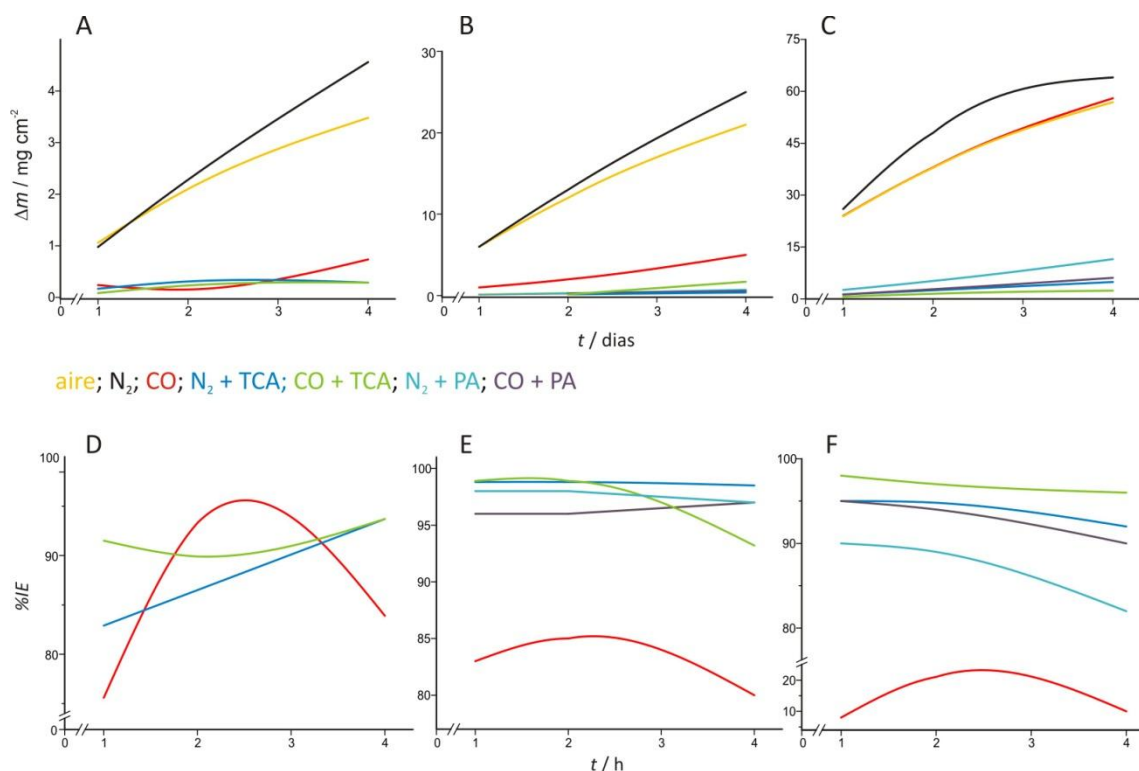


**Figura 3.23.** Medidas gravimétricas y eficiencia del inhibidor para U420 en HCl 15% (A, D), HCl 20% (B, E) y HCl 28% (C, F). En el caso de las medidas en presencia de TCA o PA su concentración era 5mM.

Los cambios en el efecto de inhibición de la corrosión de CO, TCA y PA al variar la concentración de HCl son mayores en el caso N80 (Figura 3.24).

En este caso, el TCA presenta siempre más eficiencia que el PA y que el CO, pero a las concentraciones más altas de HCl el mayor grado de inhibición se obtiene cuando CO y TCA o PA se añaden conjuntamente. A medida que disminuye la concentración de HCl la contribución de CO a la inhibición de la corrosión se va haciendo menor. En este caso, al igual que para U420, en presencia de oxígeno en disolución, y sobre todo a las concentraciones de HCl más bajas, se forma una película pasivante de óxidos que contribuye a disminuir la velocidad de corrosión.

Mediante el uso de medidas gravimétricas se observa claramente que existe un efecto sinérgico cuando CO y TCA o PA se añaden conjuntamente, que no se apreciaba con las curvas de polarización potenciodinámicas.



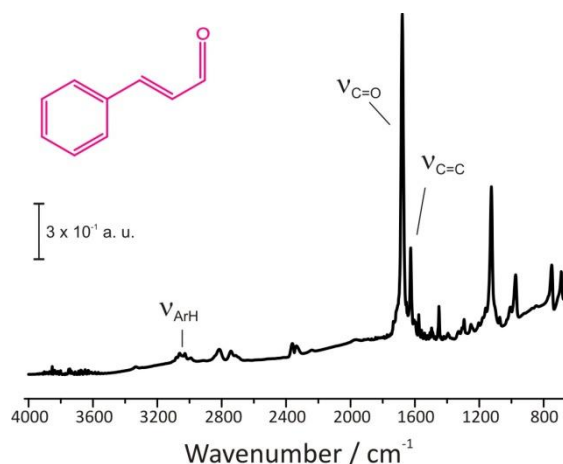
**Figura 3.24.** Medidas gravimétricas y eficiencia del inhibidor para N80 en HCl 15% (A, D), HCl al 20% (B, E) y HCl 28% (C, F). En el caso de las medidas en presencia de TCA o PA su concentración era 5mM.

### 3.2.4 ESTUDIO ATR-SEIRAS DE LA ADSORCIÓN DE CO, TCA Y PA SOBRE Pt, Au, Fe Y Ni

La adsorción de los inhibidores está controlada por la composición de la superficie, la naturaleza del disolvente y por las condiciones ambientales. Para estudiar el efecto de la naturaleza química de la superficie, se llevaron a cabo medidas ATR-SEIRAS con electrodos de Pt, Au, Fe y Ni. Para estudiar el efecto del electrolito, las medidas se realizaron en HClO<sub>4</sub> 0.1M, HCl 15% y en tampón fosfato (pH 6.9).

En el espectro de transmisión de TCA (Figura 3.25) aparecen las bandas correspondientes a los siguientes modos de vibración: tensión C-H del anillo aromático ( $\nu_{Ar-H}$ ) alrededor de 3000 cm<sup>-1</sup>; doblete debido a la resonancia de Fermi a 2815 y 2745 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al acoplamiento entre el fundamental de la vibración  $\nu_{CHO}$  del grupo aldehído (~2800 cm<sup>-1</sup>) y el primer armónico de la deformación en el plano del mismo grupo ( $\delta_{C-H}$  ~ 1390 cm<sup>-1</sup>,  $2\delta_{C-H}$  ~ 2780 cm<sup>-1</sup>); tensión C=O ( $\nu_{C=O}$ ) a 1675 cm<sup>-1</sup>; tensión C=C ( $\nu_{C=C}$ ) a 1629 cm<sup>-1</sup>; tensión C-C del anillo aromático a 1600 y 1500 cm<sup>-1</sup>; tensión C-C(O)H a 1120 cm<sup>-1</sup>; y flexión C-H fuera plano de *trans*-RCH=CHR

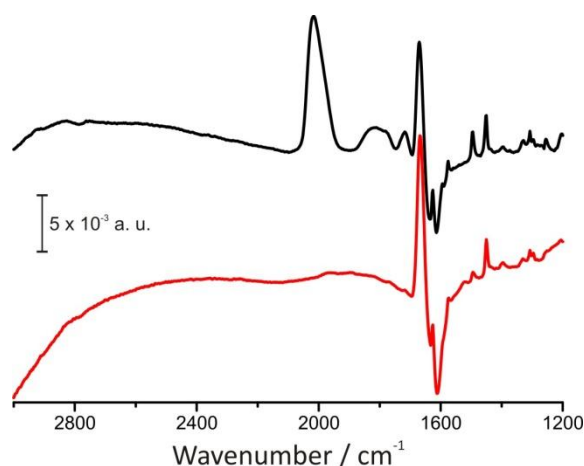
(*trans*-C-H wagging) a  $970\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes a la deformación =C-H fuera del plano y a  $\text{CH}_2$  aparecen a frecuencias inferiores a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.25.** Espectro de transmisión de TCA.

#### 3.2.4.1 Adsorción de TCA sobre Pt y Au en $\text{HClO}_4$ 0.1 M y HCl al 15%

En los espectros de TCA adsorbido sobre Pt y Au en  $\text{HClO}_4$  0.1 M (Figura 3.26) se pueden identificar fácilmente las bandas correspondientes a  $\nu_{\text{C=O}}$  y  $\nu_{\text{C=C}}$ , a  $1675\text{ cm}^{-1}$  y  $1627\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a pesar de que están solapadas con una banda centrada en  $1650\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de deformación en el plano del agua ( $\delta_{\text{HOH}}$ ). Esta banda aparece debido al desplazamiento de agua interfacial al adsorberse TCA. Este solapamiento complica el análisis de las bandas, especialmente la correspondiente a la tensión del C=C.

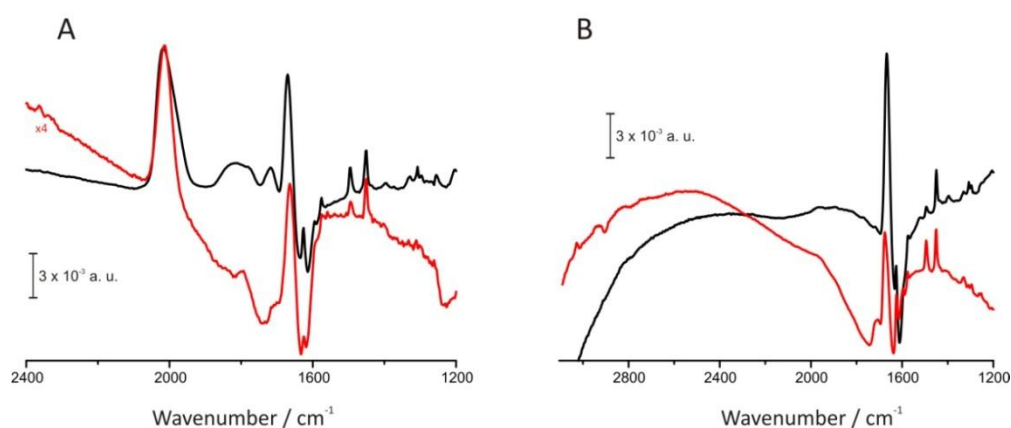


**Figura 3.26.** Espectro ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre Pt (negro) y Au (rojo) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{\text{ref}} = -0.2\text{ V}$ ). El espectro de muestra se registró después de añadir TCA ( $E_{\text{sample}} = -0.1\text{ V}$ ).



Basándonos en la regla de selección superficial, la aparición de las bandas correspondientes al grupo carbonilo ( $\nu_{C=O}$ ) y al doble enlace ( $\nu_{C=C}$ ) indica que estos grupos funcionales no se encuentran paralelos a la superficie. Los espectros de TCA en Pt y Au son esencialmente iguales, lo que sugiere una geometría de adsorción similar para las dos superficies. Hay sin embargo dos diferencias significativas: (i) En el caso del Pt aparecen dos bandas a 2027 y 1822  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$ , respectivamente. Su único origen posible es la descomposición catalítica del TCA. La frecuencia a la que aparecen es más baja que lo habitual, debido al bajo recubrimiento resultante. Estas bandas no aparecen sobre Au debido a su menor actividad catalítica; (ii) La intensidad relativa de las bandas centradas en 1450 y 1495  $\text{cm}^{-1}$  es diferente en ambos materiales. En principio, la intensidad de las bandas viene dada por el recubrimiento y la orientación del modo normal de vibración correspondiente con respecto a la superficie, pero cuando se comparan espectros de distintos materiales hay que tener en cuenta que la rugosidad de la superficie y la magnitud del efecto SEIRA pueden ser diferentes, por lo que la diferencia de intensidad entre las bandas de los espectros de TCA adsorbido sobre Pt y Au no debe atribuirse, necesariamente, a diferencias en la orientación de la molécula o en el recubrimiento.

En la Figura 3.27 se comparan los espectros de TCA sobre Pt y Au en dos disoluciones diferentes,  $\text{HClO}_4$  0.1 M y HCl al 15%.



**Figura 3.27.** Espectro ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre (A) Pt en  $\text{HClO}_4$  0.1 M (negro;  $E_{\text{ref}} = -0.2$  V,  $E_{\text{sample}} = -0.1$  V.) y en HCl 15% (rojo;  $E_{\text{ref}} = 0.05$  V,  $E_{\text{sample}} = 0.1$  V) y sobre (B) Au en  $\text{HClO}_4$  0.1 M (negro;  $E_{\text{ref}} = -0.2$  V,  $E_{\text{sample}} = -0.1$  V) y en HCl 15% (rojo;  $E_{\text{ref}} = -0.1$  V,  $E_{\text{sample}} = 0.0$  V). La concentración final de TCA es 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA.

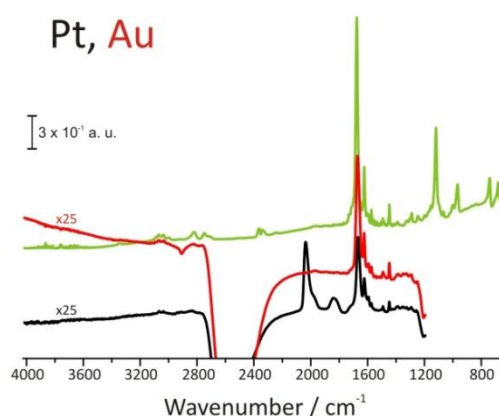


En ambos casos el electrolito no afecta de manera sustancial al aspecto del espectro. Las pequeñas diferencias que se observan se deben a la disolución parcial de la película en HCl y, por tanto, al cambio en sus propiedades ópticas.

Las bandas más intensas de los espectros,  $\nu_{C=O}$  y  $\nu_{C=C}$ , están solapadas con el  $\delta_{HOH}$  del agua interfacial por lo que se realizaron los espectros usando  $D_2O$  como disolvente. La sustitución isotópica de hidrógeno por deuterio no altera la naturaleza del enlace (y, por tanto, el valor de la constante de fuerza del oscilador permanece esencialmente constante), pero altera la masa reducida de las vibraciones en las que intervenga un átomo de hidrógeno y desplaza la frecuencia de las bandas correspondientes. Para una vibración O-H el efecto de la deuteración sobre la frecuencia de vibración puede estimarse como:

$$\frac{\nu_{O-D}}{\nu_{O-H}} = \sqrt{\frac{\mu_{O-H}}{\mu_{O-D}}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

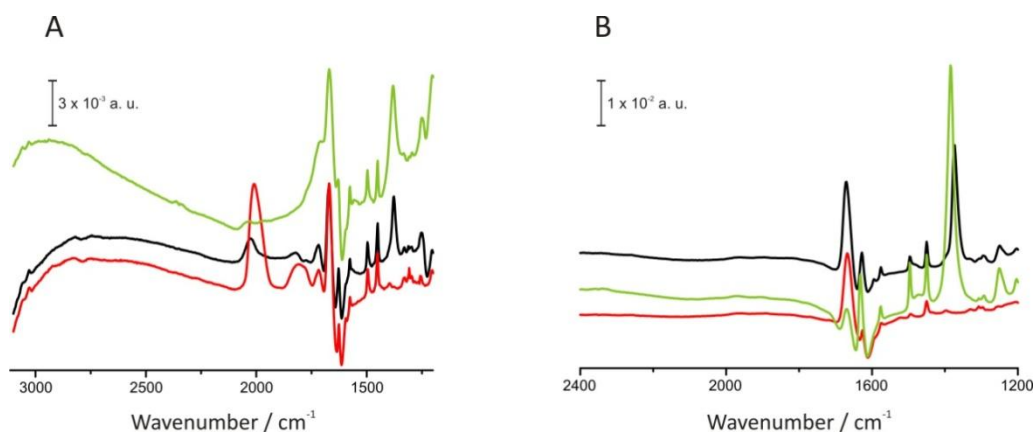
Así, al sustituir H por D la frecuencia de  $\nu_{O-D}$  se desplaza desde  $3652 \text{ cm}^{-1}$  a  $2600 \text{ cm}^{-1}$  y la de  $\delta_{DOD}$  desde  $1595 \text{ cm}^{-1}$  a  $1178 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros correspondientes a TCA quimisorbido sobre Pt y Au en disoluciones con  $D_2O$  se muestran en la Figura 3.28.



**Figura 3.28** Espectro ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre Pt (negro) y Au (rojo) en  $HClO_4$  0.1 M en  $D_2O$ , al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{ref} = -0.2 \text{ V}$ ,  $E_{sample} = -0.1 \text{ V}$ ). La línea verde corresponde al espectro de transmisión de TCA líquido (verde).

Cuando se estudian la intensidad y la posición de las bandas en función del potencial (Figura 3.29), se observa que la frecuencia de la mayoría de las bandas

aumenta con el potencial. En general, la relación entre las intensidades de las bandas no varía con el potencial, pero la intensidad absoluta de las bandas aumenta a potenciales más positivos, sugiriendo que el potencial afecta a la conformación de la molécula. La disminución de la intensidad de la banda de CO en Pt a  $E = 0.5$  V y su desaparición a  $E = 1.0$  V, son consecuencia de la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

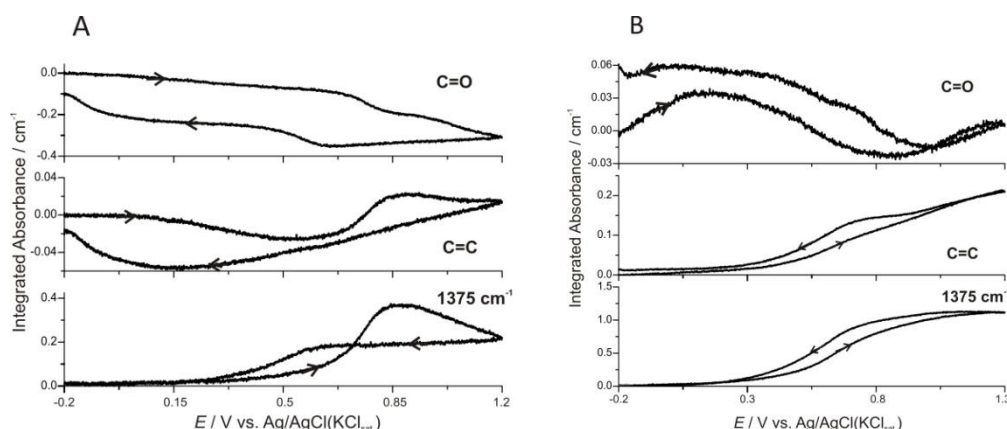


**Figura 3.29.** Espectros ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre Pt (A) y Au (B) en HClO<sub>4</sub> 0.1 M, al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{\text{ref}} = -0.2$  V). Los espectros de muestra se adquirieron a  $E_{\text{sample}} = -0.1$  V (rojo); 0.5 V (negro) y 1.0 V (verde).

El cambio más importante se produce a  $E > 0.4$  V, potencial a partir del cual aparece una banda centrada en  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Aparece tanto en Pt como en Au, y su intensidad aumenta con el potencial. En el caso del Pt, el resto de las bandas prácticamente no varía con el potencial, excepto la correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$ , en la que se observa una clara disminución de la intensidad a  $E > 0.5$  V. En el caso del Au, como regla general se observa un aumento de la intensidad de las bandas cuando el potencial se hace más positivo, y, en el caso concreto de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$ , se observa que su intensidad aumenta ligeramente entre  $-0.2 < E < 0.2$  V y disminuye a  $E > 0.2$  V.

En ambos casos, Pt y Au, la intensidad de la banda centrada en  $1375\text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente a  $\nu_{\text{C=C}}$  aumenta con el potencial, tanto en H<sub>2</sub>O como en D<sub>2</sub>O, mientras que la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$  disminuye sensiblemente con el potencial.

Se hizo un estudio detallado de la evolución de la intensidad de estas tres bandas con el potencial. La Figura 3.30 muestra la variación con el potencia de la intensidad integrada de la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$ , de  $\nu_{\text{C=O}}$  y  $\nu_{\text{C=C}}$ , obtenida de un experimento en el que se registraron los espectros ATR-SEIRA con resolución temporal de 140 ms mientras se realizaba un barrido de potencial a  $1\text{ mV s}^{-1}$  en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figura 3.30.** Dependencia con el potencial de la intensidad integrada de las bandas de TCA para Pt (A) y Au (B), en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$ , al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Obtenidas a partir de una serie de espectros ATR-SEIRA obtenidos con una resolución temporal de 140 ms durante un barrido de potencial a  $1\text{ mV s}^{-1}$ .

La intensidad de las bandas de infrarrojo de una especie adsorbida depende del ángulo entre el momento dipolar dinámico del modo vibracional correspondiente y la normal a la superficie, siendo máximo cuando el ángulo es cero. Cambios en las intensidades de los modos  $\nu_{\text{C=O}}$  y  $\nu_{\text{C=C}}$  y de la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  reflejarán cambios en la orientación de las moléculas de TCA adsorbido. En el caso de Pt, la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C=C}}$  disminuye sensiblemente al principio del barrido para aumentar moderadamente a  $E > 0.5\text{ V}$ . La intensidad de la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  aumenta rápidamente a  $E > 0.5\text{ V}$ , mientras que la correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$  disminuye durante todo el barrido. Estos resultados sugieren que el modo correspondiente a la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  es paralelo a la superficie a potenciales negativos y se coloca perpendicularmente a la superficie a potenciales alrededor de  $E = 0.5\text{ V}$ . La similitud existente entre los perfiles de las intensidades de la banda  $\nu_{\text{C=C}}$  y de la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  a  $E > 0.68\text{ V}$  sugiere que los cambios conformacionales afectan por igual a la orientación de estos dos modos normales de vibración. Durante el barrido negativo

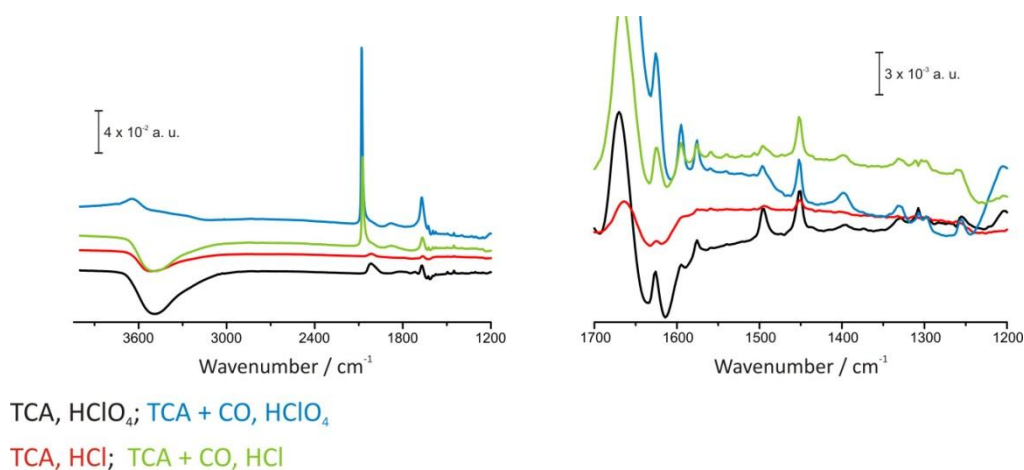
aparece una zona de histéresis entre  $0.6 < E < 1.2$  V, coincidiendo con la oxidación del CO adsorbido.

En el caso del Au, la intensidad de las bandas a  $1375\text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente a  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aumenta rápidamente y casi en paralelo cuando aumenta el potencial, mientras que la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  aumenta desde  $-0.2 < E < 0.2$  V, y a  $E > 0.2$  V disminuye hasta prácticamente desaparecer. En el caso del Au no hay apenas histéresis entre el barrido de ida y el de vuelta, como era de esperar dado que el CO no se adsorbe sobre Au.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la molécula de TCA se adsorbe de igual manera independientemente de la composición de la superficie del electrodo. Los espectros IR también sugieren que tanto la variación de potencial como la coadsorción de otras moléculas provocan cambios conformacionales en las moléculas de TCA adsorbidas.

### 3.2.4.2 Coadsorción de TCA y CO sobre Pt y Au en $\text{HClO}_4$ 0.1 M y HCl al 15%

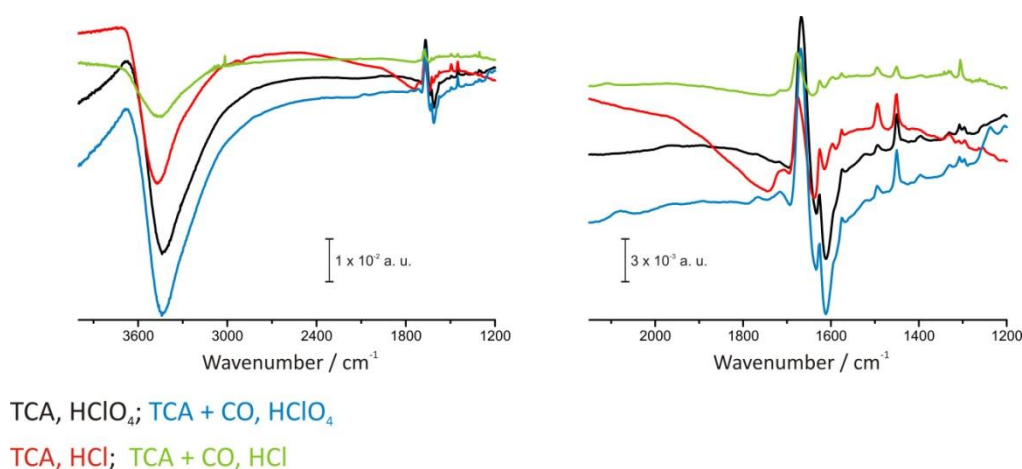
En un intento de entender el aumento de la inhibición de la corrosión cuando CO y TCA se añaden conjuntamente, se realizaron experimentos en los que se adsorbió CO sobre Pt en presencia de TCA.



**Figura 3.31.** Espectro ATR-SEIRA de CO quimisorbido sobre Pt previamente recubierto por una película de TCA en  $\text{HClO}_4$  0.1 M ( $E_{\text{ref}} = -0.2$  V,  $E_{\text{sample}} = -0.1$  V) y HCl al 15% ( $E_{\text{ref}} = 0.05$  V,  $E_{\text{sample}} = 0.1$  V). Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA y de CO quimisorbido.

Cuando se adiciona CO a la disolución y la superficie está previamente recubierta con TCA (Figura 3.31), aparecen las bandas correspondientes a CO quimisorbido ( $2078$  y  $1881\text{ cm}^{-1}$ ). En estas condiciones las bandas correspondientes a  $\text{CO}_\text{L}$  y  $\text{CO}_\text{B}$  aparecen a frecuencias mayores que cuando el CO es producto de la descomposición catalítica del TCA, debido al mayor recubrimiento. Además, y como consecuencia de la adsorción del CO, aumenta la intensidad de las bandas de TCA y se observan cambios importantes en las bandas correspondientes a  $\nu_{\text{OH}}$  y  $\delta_{\text{HOH}}$  del agua interfacial, tanto en  $\text{HClO}_4$  como en  $\text{HCl}$ .

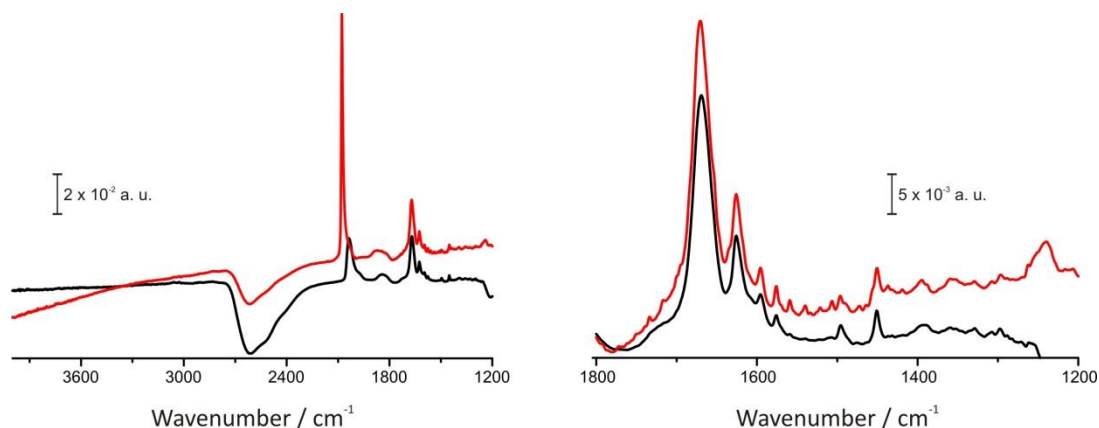
En el caso del Au en  $\text{HClO}_4$   $0.1\text{ M}$  (Figura 3.32), cuando la disolución se satura con CO no se observan cambios importantes en el espectro de TCA, excepto por la aparición de una banda muy poco intensa a  $2110\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\text{CO}_\text{L}$  quimisorbido sobre Au. La baja intensidad de esta banda se debe al hecho bien conocido de que la adsorción de CO sobre Au en medio ácido es débil.<sup>31</sup>



**Figura 3.32.** Espectro ATR-SEIRA de CO quimisorbido sobre Au previamente recubierto por una película de TCA en  $\text{HClO}_4$   $0.1\text{ M}$  ( $E_{\text{ref}} = -0.2\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.1\text{ V}$ ) y  $\text{HCl}$   $15\%$  ( $E_{\text{ref}} = -0.1\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = 0.0\text{ V}$ ). Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA y antes de adsorber CO.

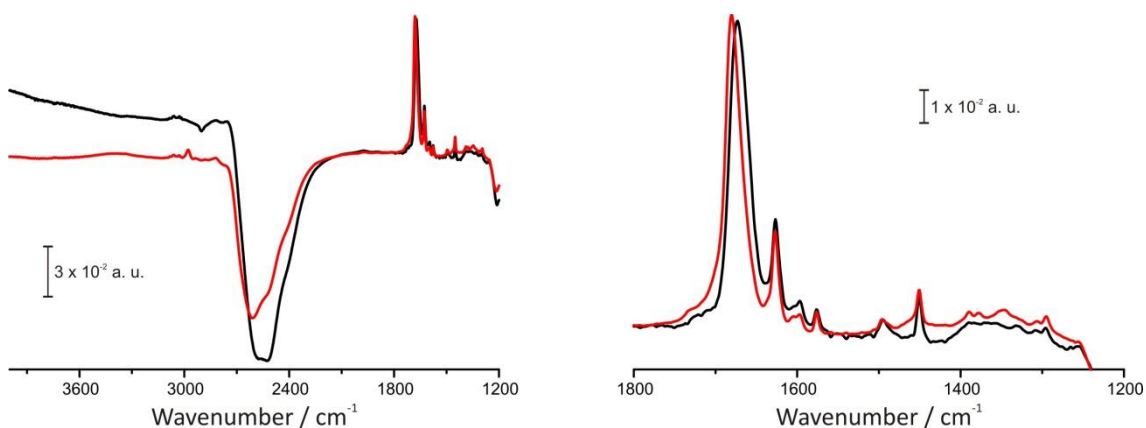
Para evitar la interferencia de las bandas de agua se realizaron experimentos en  $\text{D}_2\text{O}$ . Cuando el CO se adsorbe sobre una superficie de Pt previamente cubierta por TCA (Figura 3.33) las bandas de TCA no experimentan ningún cambio, al contrario que cuando se utilizó  $\text{H}_2\text{O}$  como disolvente, de lo que se deduce que los cambios observados en la intensidad en las bandas de TCA al añadir CO cuando se usó  $\text{H}_2\text{O}$

como disolvente se debieron, exclusivamente, a variaciones en la orientación de agua interfacial provocados por la quimisorción de CO.



**Figura 3.33.** Espectro ATR-SEIRA de TCA sobre Pt en ausencia (negro) y en presencia (rojo) de CO quimisorbido en  $\text{HClO}_4$  0.1 M ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{\text{ref}} = -0.2$  V;  $E_{\text{sample}} = 0.2$  V).

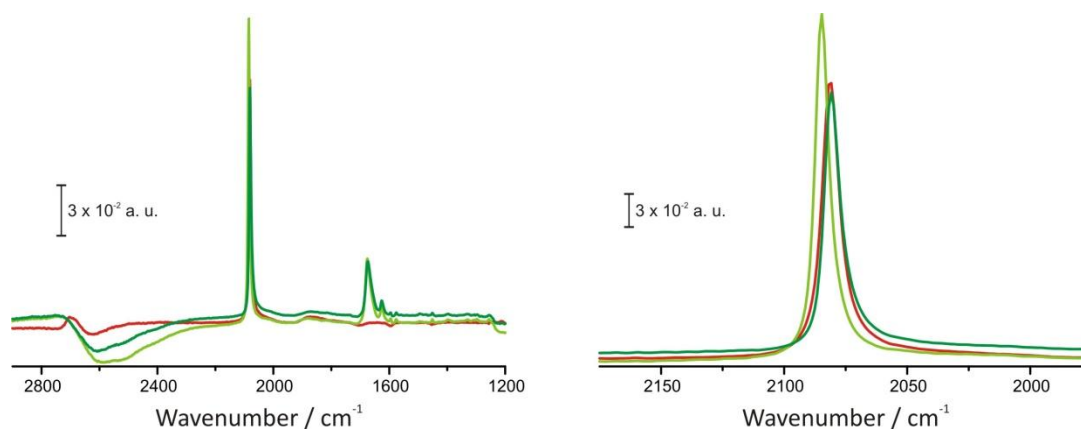
La saturación con CO de una disolución de  $\text{HClO}_4$  0,1 M en  $\text{D}_2\text{O}$ , al igual que en  $\text{H}_2\text{O}$ , no produce cambios en el espectro de TCA adsorbido sobre Au (Figura 3.34), confirmando que los cambios que se producen en las bandas de TCA adsorbido sobre Pt cuando hay CO en disolución se deben a la adsorción de CO.



**Figura 3.34.** Espectro ATR-SEIRA de TCA sobre Au en ausencia (negro) y en presencia (rojo) de CO quimisorbido en  $\text{HClO}_4$  0.1 M ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{\text{ref}} = -0.2$  V,  $E_{\text{sample}} = 0.2$  V).

A pesar de que la energía de adsorción de CO sobre Pt es muy alta ( $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y, presumiblemente es mayor que la del TCA, los espectros IR parecen sugerir que, al contrario de lo que se esperaría, la adsorción de CO no desplaza las moléculas de TCA

de la superficie del electrodo. Para aclarar esta aparente contradicción, se obtuvieron espectros de CO quimisorbido sobre Pt, de CO quimisorbido sobre Pt previamente cubierto por TCA y de CO sobre Pt al que posteriormente se ha añadido TCA (Figura 3.35).

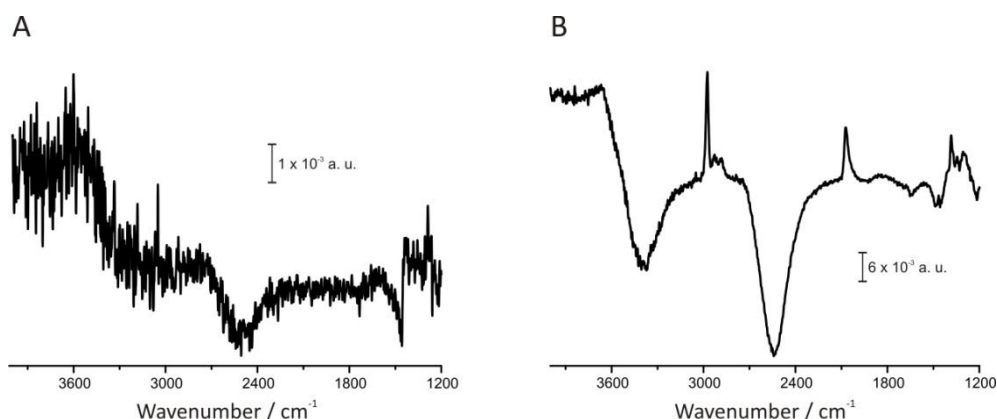


**Figura 3.35.** Espectros ATR-SEIRA de CO adsorbido sobre Pt en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$ . CO solo (rojo); tras añadir TCA (verde claro); añadiendo TCA antes (verde oscuro). Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA y/o CO en la disolución ( $E_{\text{ref}} = -0.2$  V,  $E_{\text{sample}} = 0.2$  V).

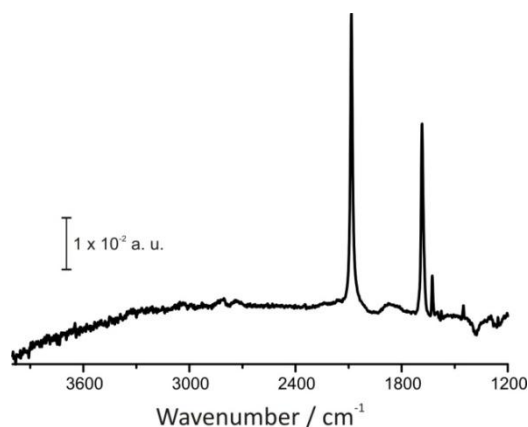
Las diferencias en la posición y la intensidad de las bandas son muy pequeñas y se pueden atribuir a cambios en la estructura de la doble capa y en la caída de potencial en la interfase, lo que sugiere que el CO penetra a través de la película de TCA y se quimisorbe sobre el metal. Para comprobar esta hipótesis se realizaron espectros en disoluciones de TCA en 2-propanol y espectros de CO usando TCA puro como la fase líquida.

Los espectros de TCA sobre Pt en 2-propanol, en ausencia y presencia de CO se muestran en la Figura 3.36. En ausencia de CO (Fig. 3.36-A) en el espectro no aparece ninguna de las bandas de TCA. El TCA es muy soluble en propanol, así que se no se encuentra adsorbido sobre la superficie del electrodo. Cuando esta misma disolución se satura con CO (Fig. 3.36-B), en el espectro aparece la banda característica del  $\nu_{\text{OH}}$  del grupo alcohol ( $2977\text{ cm}^{-1}$ ) debida a cambios en la estructura del 2-propanol en la interfase electrodo-electrolito. Estos resultados sugieren que la interacción entre el TCA y el electrodo es muy débil, de naturaleza puramente física, y que la formación de una película de TCA sobre la superficie metálica en disoluciones acuosas se debe a la

baja solubilidad de TCA en agua. Por el contrario, en 2-propanol, en el que la solubilidad del TCA es mucho mayor, el TCA permanece en disolución y no se adsorbe sobre el metal. La aparición de las mismas bandas correspondientes a CO quimisorbido en disolución acuosa, en 2-propanol (Figura 3.36) y usando TCA puro (Figura 3.37) como fase líquida a través de la cual se borbotea CO corroboran el hecho de que la adsorción de TCA sobre la superficie de los electrodos es débil.



**Figura 3.36.** Espectros ATR-SEIRA de TCA en Pt, en 2-propanol en ausencia (A) y en presencia (B) de CO.



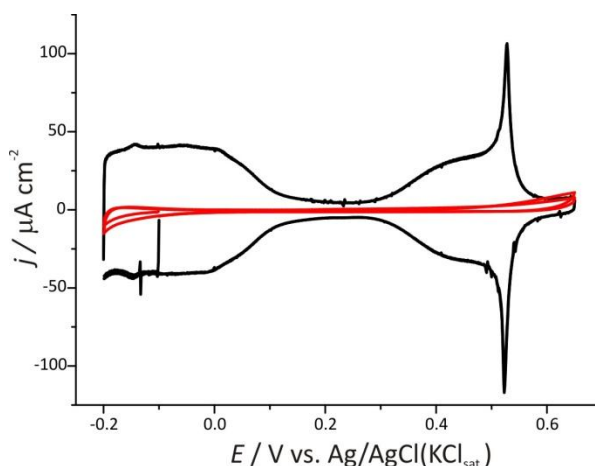
**Figura 3.37.** Espectro ATR-SEIRA de CO quimisorbido sobre Pt usando TCA como fase líquida. El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de CO.

Nuestros resultados sugieren que las bandas de TCA en disolución acuosa corresponden a películas multicapa de TCA que condensan sobre la superficie metálica y, en presencia de CO, se disponen sobre la película de CO quimisorbido, en lugar de directamente sobre la superficie metálica. Sin embargo, como el efecto SEIRAS es de muy corto alcance, la contribución de la(s) primera(s) (dos) capa(s) de TCA debe



dominar los espectros y los cambios en la intensidad de las bandas provocados por cambios en el potencial deben de corresponder esencialmente a dichas capas.

El aumento en la inhibición de la corrosión cuando CO y TCA se añaden juntos ocurre porque el CO se quimisorbe sobre la superficie, y el TCA, debido a su naturaleza hidrofóbica, desplaza agua de la interfase y se adsorbe sobre la adcapa de CO, formando una doble barrera contra la corrosión.

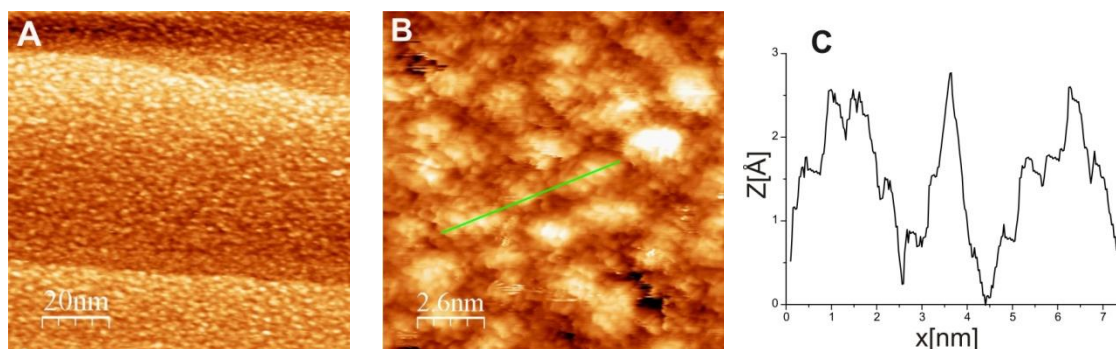


**Figura 3.38.** Voltamograma cíclico de Pt(111) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en ausencia (negro) y presencia de TCA (rojo) donde se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de  $1 \mu\text{M}$ .

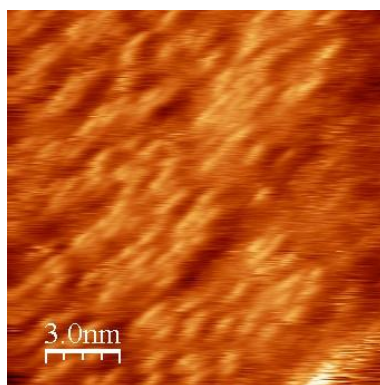
Con el fin de obtener más información sobre la adsorción de TCA sobre Pt se llevaron a cabo medidas de STM *in situ* usando electrodos de Pt(111). La Figura 3.38 muestra un voltamograma cíclico de Pt(111) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en ausencia y presencia de TCA  $1 \mu\text{M}$ . Se observa claramente que en presencia de TCA la superficie de Pt está completamente bloqueada.

En las imágenes STM de TCA  $1 \mu\text{M}$  sobre Pt(111) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M (Figura 3.39) se observa que la superficie está completamente cubierta por estructuras globulares, que se pueden atribuir a aglomerados de moléculas de TCA, con una cierta tendencia a ordenarse. En la Figura 3.39-B se adivina una corrugación regular que sugiere que la primera capa de TCA en contacto con la superficie podría estar ordenada, aunque no hemos podido obtener imágenes con mayor resolución que permitan confirmar este hecho y determinar la estructura (en caso de que exista). En la Figura 3.39-C se muestra el perfil a través de la línea verde en la imagen de la Figura 3.39-B. Las estructuras globulares tienen una altura de  $2.5 \text{ \AA}$  y muestran escalones de  $0.8 \text{ \AA}$ , de

acuerdo con la hipótesis de que se corresponden a agregados o multicapas de TCA. La Figura 3.40 muestra una imagen STM tomada al aire, en la que el sustrato (también una superficie de Pt(111)) se había sumergido previamente en una disolución de TCA  $5 \mu\text{M}$  en  $\text{HClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  y después se aclaró con agua y se secó con una corriente de  $\text{N}_2$ . Al igual que en las imágenes anteriores, se observa que la superficie está completamente cubierta por estructuras globulares.



**Figura 3.39.** Imágenes STM in situ de un área de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  (A) y  $13 \times 13 \text{ nm}^2$  (B) de un electrodo de Pt(111) cubierto por TCA en  $\text{HClO}_4$   $10^{-2} \text{ M}$  + TCA  $0.5 \mu\text{M}$ . Se utilizó una punta de W recubierta con pegamento de polietileno (etil-vinilacetato).  $I_T = 0.5 \text{ nA}$  ;  $U_T = 0.5 \text{ V}$  (punta negativa). (C) Perfil a través de la línea verde de la figura 3.35-B.

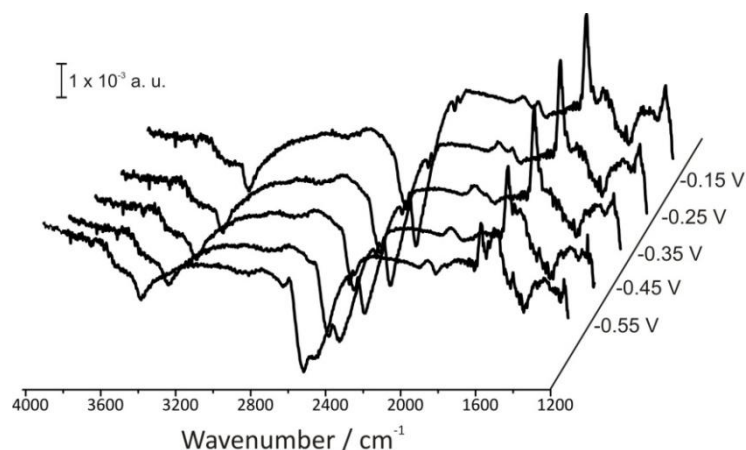


**Figura 3.40.** Imagen STM de TCA sobre Pt(111),  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ . El electrodo se sumergió durante 5 min en una disolución de TCA  $5 \mu\text{M}$  en  $\text{HClO}_4$   $0.1 \text{ M}$ . La medida se realizó al aire empleando una punta de Pt-Ir (80/20).  $I_T = 9 \text{ nA}$ ;  $U_T = 0.2 \text{ V}$  (punta negativa).

#### 3.2.4.3 Adsorción de TCA sobre Ni y Fe en tampón fosfato

Los espectros ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre películas de Ni y Fe se realizaron en tampón fosfato (pH 6.9), debido a que en medio ácido se disuelven inmediatamente, y usando  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente, por los motivos expuestos anteriormente. El Ni presenta una actividad catalítica respecto al TCA parecida al Pt,

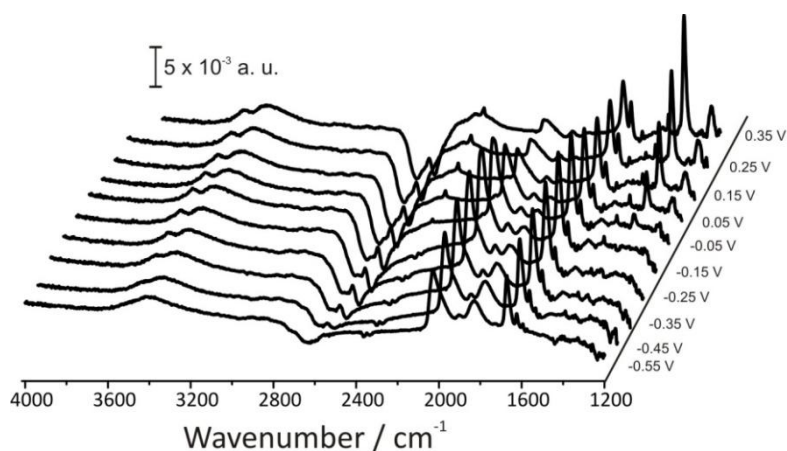
como se deduce de la aparición de las bandas correspondientes a  $\text{CO}_\text{L}$  y  $\text{CO}_\text{B}$  quimisorbido (Figura 3.40). Al contrario que en el caso de Pt, la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de TCA adsorbido sobre Ni aumenta con el potencial, mientras que la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  disminuye con el potencial, como consecuencia de los cambios en la orientación de la molécula provocados por el campo eléctrico interfacial.



**Figura 3.40.** Espectros ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre Ni en tampón fosfato en  $\text{D}_2\text{O}$ , al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA ( $E_{\text{ref}} = -0.55 \text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.55 \text{ V}$  a  $-0.15 \text{ V}$ ).

#### 3.2.4.4 Coadsorción de TCA y CO sobre Ni y Fe en tampón fosfato

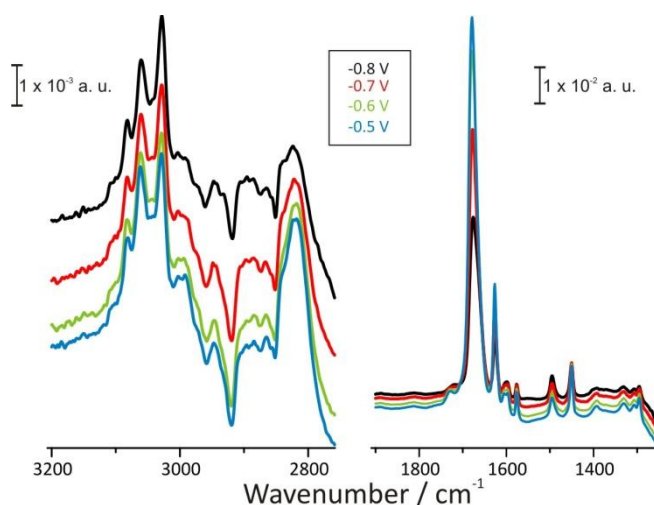
Cuando se adsorbe CO sobre una superficie de Ni previamente recubierta por una película de TCA (Figura 3.41), se observa un aumento en la intensidad de las bandas de TCA.



**Figura 3.41.** Espectro ATR-SEIRA de CO sobre Ni previamente recubierto por TCA, en tampón fosfato con  $\text{D}_2\text{O}$  ( $E_{\text{ref}} = -0.55 \text{ V}$ ;  $E_{\text{sample}} = -0.55 \text{ V}$  a  $0.35 \text{ V}$ ). El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de TCA.

Al igual que en los casos anteriores, a pesar de que la adsorción de CO produce el desplazamiento de las moléculas de TCA previamente adsorbidas, la intensidad de las bandas de TCA aumenta. También se observa la aparición de la banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  a potenciales  $E \geq -0.05\text{ V}$ .

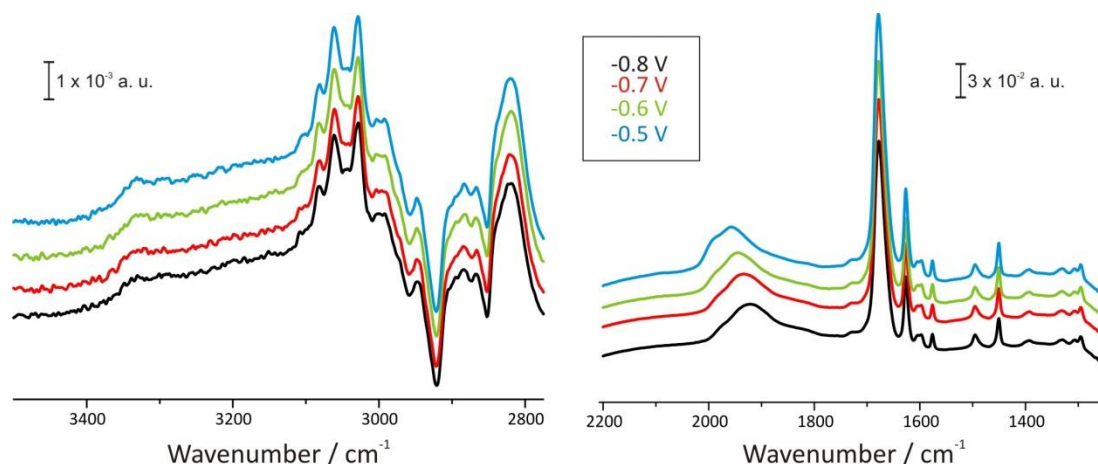
En el espectro de TCA adsorbido sobre Fe (Figura 3.42) aparecen esencialmente las mismas bandas que en el caso de Au, y los cambios con el potencial son los mismos: al desplazar el potencial hacia valores más positivos se produce un aumento de la intensidad de las bandas. En este caso, las tres bandas que aparecen alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  son más intensas. Corresponden al stretching C-H del anillo aromático ( $\nu_{\text{ArH}}$ ) e indican que el anillo no está perfectamente paralelo a la superficie, sino ligeramente inclinado. La ausencia de estas bandas en los espectros de Pt y Ni da una idea de la diferencia en el *enhancement* de los distintos materiales, que hace que la intensidad de estas bandas se encuentre en el nivel del ruido.



**Figura 3.42.** Espectros ATR-SEIRA de TCA adsorbido sobre Fe en tampón fosfato (pH 6.9) en  $\text{D}_2\text{O}$ , al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA.  $E_{\text{ref}} = -0.8\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.8\text{ V}$  (negro);  $-0.7\text{ V}$  (rojo);  $-0.6\text{ V}$  (verde) y  $-0.5\text{ V}$  (azul).

La intensidad de las bandas de TCA aumenta cuando se adsorbe CO (Figura 3.43), al igual que en los casos anteriores, y aparece una banda ancha y poco intensa a  $1925\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{CO}_\text{L}$ . Con la variación de potencial hacia valores más positivos varían la intensidad y la frecuencia de la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$  del TCA, mientras que el efecto sobre la banda correspondiente a  $\nu_{\text{C=C}}$  es menor. La banda

centrada en  $1375\text{ cm}^{-1}$  no aparece, probablemente debido a que no es posible aplicar potenciales suficientemente positivos.



**Figura 3.43.** Espectro ATR-SEIRA de CO quimisorbido sobre Fe previamente recubierto por una película de TCA en tampón fosfato (pH 6.9) en  $\text{D}_2\text{O}$ , al que se ha añadido TCA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de TCA.  $E_{\text{ref}} = -0.8\text{ V}$ ,  $E_{\text{sample}} = -0.8\text{ V}$  (negro);  $-0.7\text{ V}$  (rojo);  $-0.6\text{ V}$  (verde) y  $-0.5\text{ V}$  (azul).

Es importante recalcar que la adsorción de CO sobre Pt, Ni y Fe, cuando previamente se ha formado una película de TCA, produce un aumento en la intensidad de las bandas de TCA (en Au no ocurre porque la quimisorción de CO sobre Au es prácticamente despreciable), a pesar de que la adsorción de CO desplaza moléculas adsorbidas de la superficie. Aunque es difícil interpretar este resultado experimental, una posible explicación es que las moléculas de TCA que han sido desplazadas de la superficie metálica se encuentren orientadas más perpendiculares respecto a la superficie. También es posible que, debido que el CO es una molécula poco polar, el TCA, que es muy hidrofóbico, se sienta más atraído por la película que cubre la superficie del metal que por el metal desnudo, aumentando el número de moléculas de TCA por área y, por tanto, la intensidad de la señal.

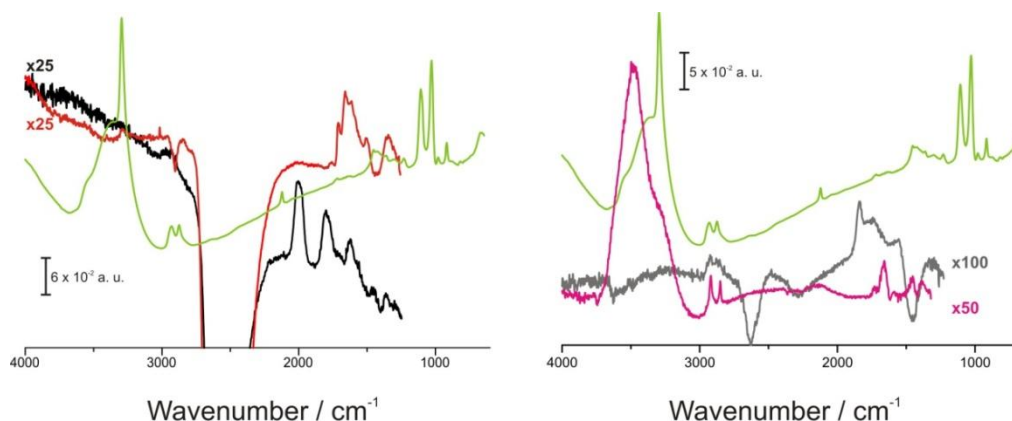
Resumiendo, hemos demostrado que la molécula de TCA se adsorbe a los electrodos con el anillo aromático perpendicular a la superficie, y probablemente las moléculas interaccionan por apilamiento  $\pi$  ( $\pi$ -stacking). La adsorción es de tipo débil (fisisorción) y es independiente de la superficie y del electrolito. Los cambios en el potencial sólo provocan cambios conformacionales en la molécula y en disoluciones saturadas con CO, éste penetra a través de la película de inhibidor (TCA) y se

quimisorbe sobre la superficie del electrodo, provocando una reorientación en las moléculas de TCA en la interfase que además se adsorberán sobre la adcapa de CO.

### 3.2.5 ESTUDIO ATR-SEIRAS DE LA ADSORCIÓN DE PA SOBRE Pt, Au, Fe Y Ni

Los espectros de PA adsorbido sobre Pt, Au, Ni y Fe se muestran en la Figura 3.44. Las bandas en el espectro de transmisión corresponden a los modos de vibración tensión OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $3300\text{ cm}^{-1}$ ); tensión  $\equiv\text{CH}$  ( $\nu_{\equiv\text{CH}}$ ,  $3296\text{ cm}^{-1}$ ); tensión  $\text{CH}_2$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ , dos bandas a  $2934\text{ cm}^{-1}$  y  $2873\text{ cm}^{-1}$ ); tensión  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ,  $2124\text{ cm}^{-1}$ ); deformación en el plano de  $\text{CH}_2$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ); tensión C-O ( $\nu_{\text{CO}}$ ,  $1030\text{ cm}^{-1}$ ); tensión C-C ( $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$ ).

En todos los casos se observan las bandas correspondientes a  $\nu_{\text{CH}_2}$  y no aparecen las bandas características del triple enlace o del grupo alcohol. La ausencia de estas bandas sugieren que la molécula se encuentra con estos grupos funcionales paralelos a la superficie del electrodo o que, en el caso del  $\text{C}\equiv\text{C}$ , la adsorción se realiza a través de un par de electrones del triple enlace, dando lugar a un enlace doble.<sup>28,30,32,33</sup>



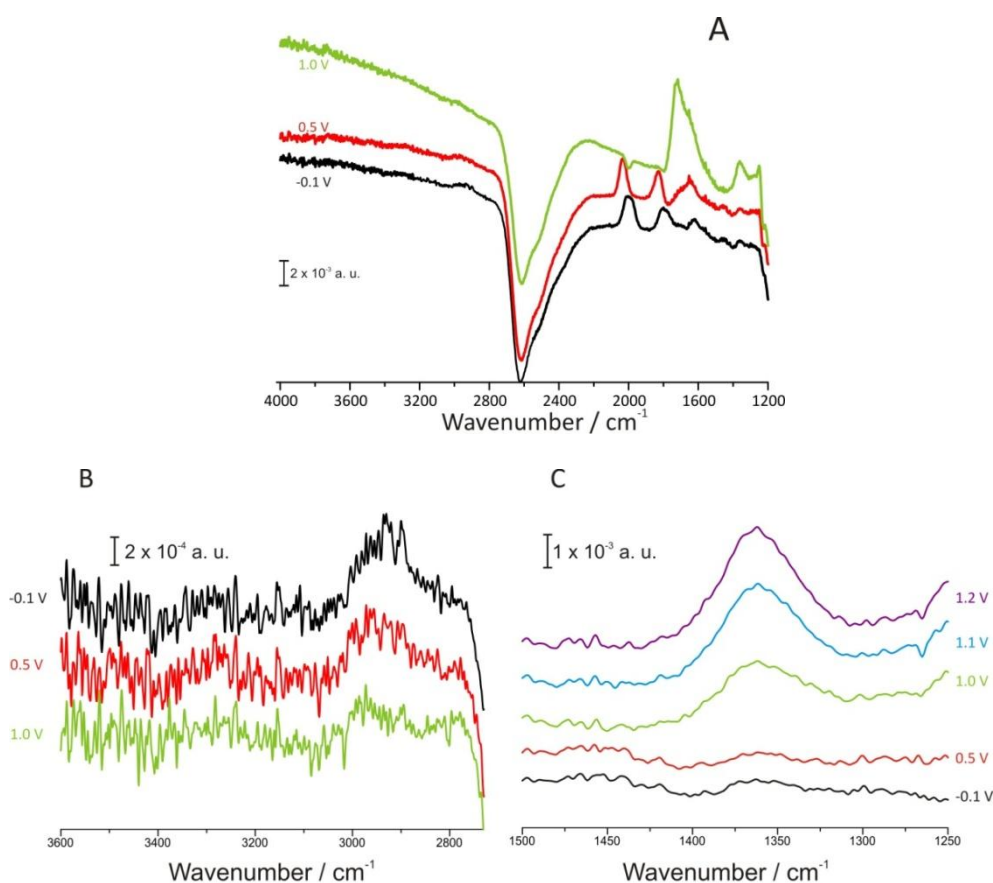
**Figura 3.44.** Espectros ATR-SEIRA de PA adsorbido sobre Pt (negro) y Au (rojo),  $E_{\text{ref}} = -0.2\text{ V}$ ;  $E_{\text{sample}} = -0.1\text{ V}$  en  $\text{HClO}_4$   $0.1\text{ M}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de  $5\text{ mM}$ ; Ni (gris;  $E_{\text{ref}} = -0.55\text{ V}$ ;  $E_{\text{sample}} = -0.25\text{ V}$ ) y Fe (rosa;  $E_{\text{ref}} = -0.8\text{ V}$ ;  $E_{\text{sample}} = -0.7\text{ V}$ ) en tampón fosfato (pH 6.9) en  $\text{D}_2\text{O}$ . Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de PA en todos los casos. Las líneas verdes corresponden al espectro de transmisión de PA.

#### 3.2.5.1 Adsorción de PA sobre Pt y Au en $\text{HClO}_4$ $0.1\text{ M}$

En el caso de PA sobre Pt (Figura 3.45), la aparición de una banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  a  $E \geq 0.8\text{ V}$ , correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$ , sugiere que el grupo alcohol se ha oxidado a aldehído y/o que una ha tenido lugar una reacción de Meyer-Schuster seguida por una reacción de Rupe,<sup>34</sup> en la que los alcoholes  $\alpha$ -acetilénicos pueden transformarse en

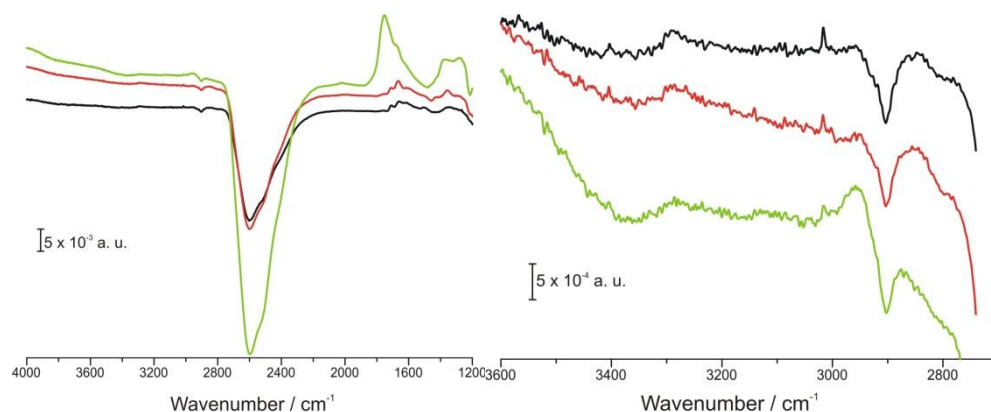


carbonilos  $\alpha,\beta$ -insaturados (Figura 3.45-A). La disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a  $\nu_{\text{CH}_2}$  a potenciales positivos (Figura 3.45-B) y la aparición de la banda a  $1363\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.45-C) que, como se indicó para TCA, podría asignarse a la deformación fuera del plano del C-H del aldehído, cuya intensidad aumenta con la intensidad de la banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , confirman esta hipótesis.



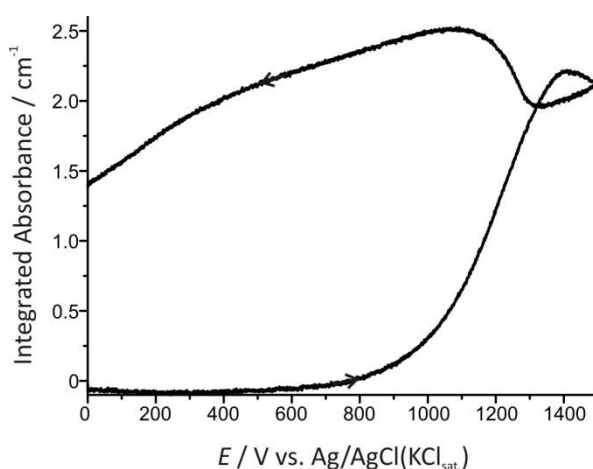
**Figura 3.45.** Espectro ATR-SEIRA de PA sobre Pt registrado a diferentes potenciales en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de PA en todos los casos ( $E_{\text{ref}} = -0.2\text{ V}$ ).

En el caso de PA adsorbido sobre Au (Figura 3.46), la evolución de los espectros al variar el potencial es similar al descrito para Pt, aunque las bandas correspondientes a  $\nu_{\text{CH}_2}$  no se observan debido a la interferencia de una banda negativa a  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a algún contaminante alifático. Al igual que la banda que aparece alrededor de  $3020\text{ cm}^{-1}$ , que proviene de algún contaminante presente en el gas de purga.



**Figura 3.46.** Espectros ATR-SEIRA de PA adsorbido sobre Au.  $E_{\text{ref}} = -0.2$  V;  $E_{\text{sample}}: -0.1$  V (negro); 0.5 V (rojo); 1.0 V (verde), en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Los espectros de referencia fueron adquiridos en ausencia de PA en todos los casos.

Como se muestra en la Figura 3.47, el proceso que da lugar a la aparición de la banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  es muy irreversible, como cabría esperar si efectivamente se corresponde con el producto de oxidación del grupo alcohol.



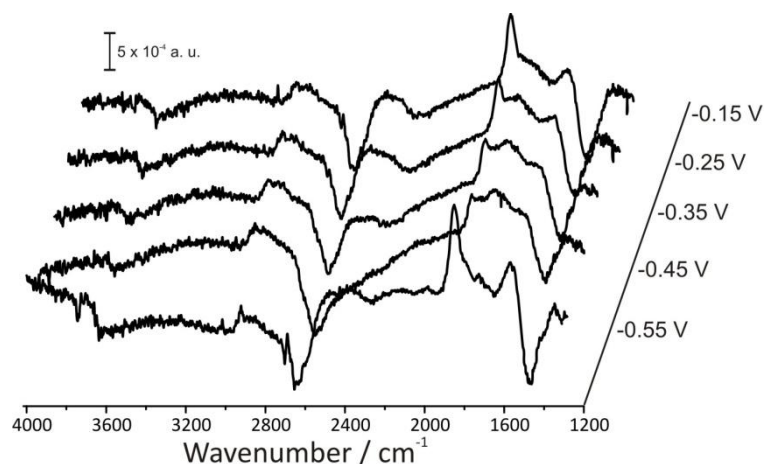
**Figura 3.47.** Dependencia con el potencial de la intensidad integrada de la banda centrada en  $1750\text{ cm}^{-1}$  de PA en Au, en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en  $\text{D}_2\text{O}$ , al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. Obtenida a partir de una serie de espectros ATR-SEIRA obtenidos con una resolución temporal de 140 ms durante un barrido de potencial a  $1\text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.2.5.2 Adsorción de PA y coadsorción de PA y CO sobre Ni y Fe en tampón fosfato

Cuando se adsorbe PA sobre Ni (Figura 3.48), cuya reactividad catalítica es parecida a la del Pt, se aprecia la aparición de una banda a  $1844\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{CO}_\text{B}$

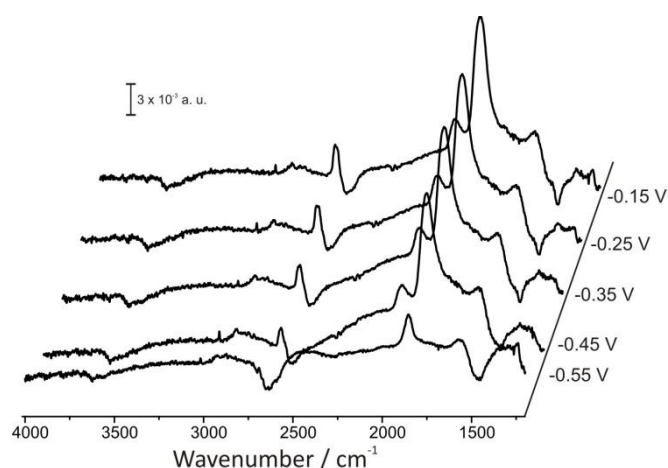


proveniente de la descomposición catalítica del PA. En estas condiciones, el bajo  $\theta_{\text{COL}}$  hace que sólo aparezca la banda correspondiente a  $\text{CO}_\text{B}$ .



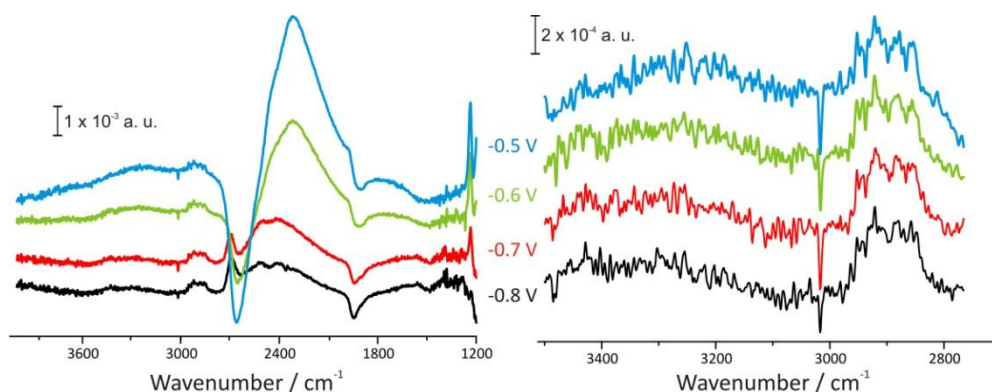
**Figura 3.48.** Espectros ATR-SEIRA de PA adsorbido sobre Ni en tampón fosfato en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM ( $E_{\text{ref}} = -0.55$  V;  $E_{\text{sample}}: -0.55$  a  $-0.15$  V). El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de PA.

Cuando se quimisorbe CO sobre una superficie de Ni previamente cubierta por PA a pH 6.9 (Figura 3.49), aparecen las bandas correspondientes a  $\text{CO}_\text{L}$  y  $\text{CO}_\text{B}$ , siendo más intensa la banda de  $\text{CO}_\text{B}$ , de acuerdo con la tendencia a aumentar la fracción  $\text{CO}_\text{B}$  al aumentar el pH.<sup>10</sup> No se observa la aparición de la banda a  $1362\text{ cm}^{-1}$ , probablemente porque con Ni no se pueden aplicar potenciales suficientemente positivos.



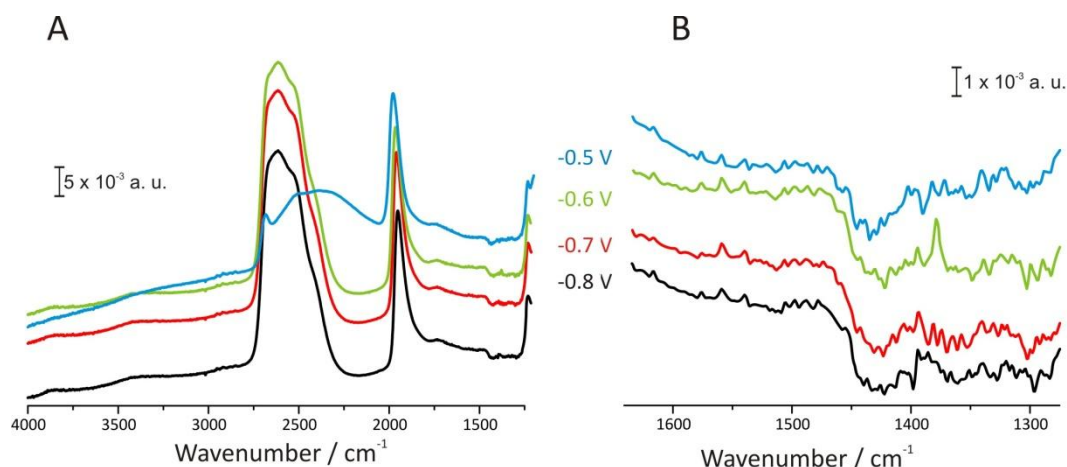
**Figura 3.49.** Espectros ATR-SEIRA de CO sobre Ni en tampón fosfato en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM ( $E_{\text{ref}} = -0.55$  V;  $E_{\text{sample}}: -0.55$  a  $-0.15$  V). El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de PA.

En el caso de PA sobre Fe a pH 6.9 (Figura 3.50), sólo se observan las bandas correspondientes al modo de vibración  $\nu_{\text{CH}_2}$  y las variaciones de potencial sólo afectan a las bandas del agua.



**Figura 3.50.** Espectros ATR-SEIRA de PA adsorbido sobre Fe en tampón fosfato en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM ( $E_{\text{ref}} = -0.80$  V;  $E_{\text{sample}}: -0.80$  a  $-0.50$  V). El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de PA.

Cuando se quimisorbe CO sobre una superficie de Fe previamente cubierta por PA a pH 6.9 (Figura 3.51-A), el único cambio que se observa es la aparición de la banda a  $1980\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{CO}_\text{L}$  quimisorbido.



**Figura 3.51.** Espectros ATR-SEIRA de CO sobre Fe ( $E_{\text{ref}} = -0.80$  V;  $E_{\text{sample}}: -0.80$  a  $-0.50$  V), en tampón fosfato en  $\text{D}_2\text{O}$  al que se ha añadido PA hasta alcanzar una concentración de 5 mM. El espectro de referencia fue adquirido en ausencia de PA.

En la Figura 3.51-B (ampliación de una zona de la Figura 3.51-A), la banda débil a  $1375\text{ cm}^{-1}$  que aparece a  $E = -0.6$  V podría asignarse, de nuevo, a la deformación fuera

del plano del enlace C-H del grupo aldehído, aunque en este caso la banda correspondiente al carbonilo no aparece tan intensa como en casos anteriores.

Resumiendo, el PA se adsorbe paralelo a la superficie del electrodo, independientemente de la naturaleza de éste. La aparición en los espectros IR de una banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  a potenciales positivos, sugiere que el grupo alcohol se oxida a aldehído, y éste se dispone perpendicular a la superficie. Lo confirma la aparición a  $1363\text{ cm}^{-1}$  de la banda correspondiente a la deformación fuera del plano del H del grupo aldehído.

### 3.2.6 MEDIDAS A ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA

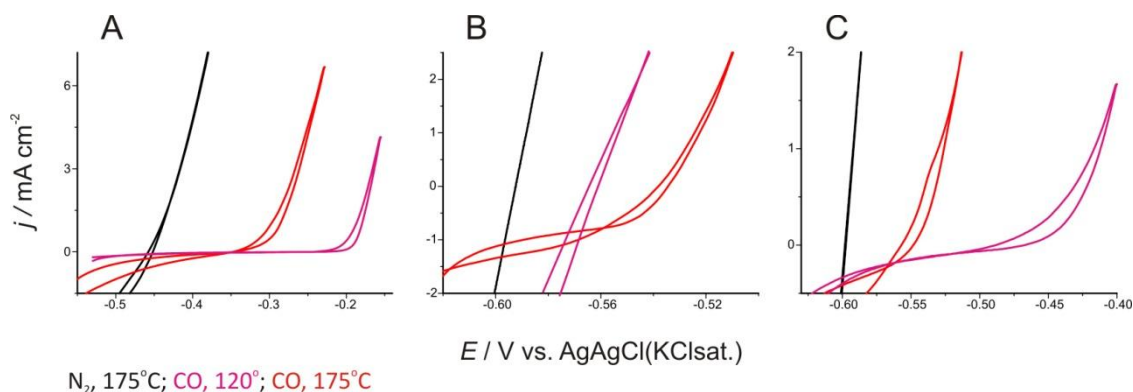
Los resultados obtenidos hasta ahora confirman que la adsorción de CO a presión normal y temperatura ambiente, solo o en presencia de otros inhibidores, ralentiza el proceso de corrosión en los materiales estudiados. Con el objeto de obtener información respecto a su comportamiento en condiciones similares a aquellas en las que las aleaciones I825, U420 y N80 se usan habitualmente, se llevaron a cabo medidas de voltametría cíclica a presiones y temperaturas típicas de los pozos petrolíferos:  $> 100^{\circ}\text{C}$  y  $68\text{ kg cm}^{-2}$ .

Es de esperar que la presión y la temperatura tengan efectos contrarios en la adsorción de CO sobre metales. Al aumentar la temperatura habrá más moléculas de CO cuya energía se acerque o supere la energía de adsorción, de manera que es de esperar que un aumento de la temperatura resulte en un menor recubrimiento. Por el contrario, al aumentar la presión aumentará la solubilidad del CO, lo que favorecerá recubrimientos altos.

#### 3.2.6.1 Estudio voltamétrico de la adsorción de CO sobre I825, U420 y N80 en HCl al 15%

En la Figura 3.52 se observa que a  $68\text{ kg cm}^{-2}$  el CO se quimisorbe sobre la superficie de las tres aleaciones empleadas, incluso a  $175^{\circ}\text{C}$ , inhibiendo el proceso de corrosión considerablemente. Además, la inhibición de la corrosión es mayor que a presión normal y temperatura ambiente, lo que sugiere que a  $68\text{ kg cm}^{-2}$  el efecto del aumento de la presión se sobrepone al de la temperatura (lo cual no es de extrañar, pues la presión se ha multiplicado por 68 mientras que el aumento de la temperatura ha sido de unos  $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ ). La inhibición es especialmente efectiva en el caso de

U420, sobre el cual no se producía inhibición de CO en condiciones normales de presión y temperatura.

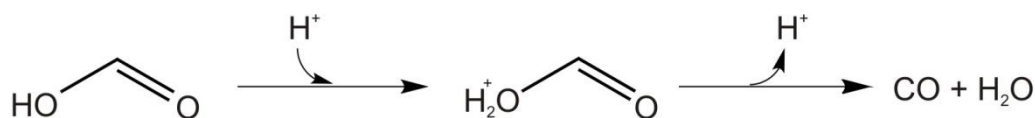


**Figura 3.52.** Voltamogramas cíclicos de I825 (A), U420 (B) y N80 (C), a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  en HCl 15%,  $T = 120^\circ\text{C}$  (rosa) y  $T = 175^\circ\text{C}$  (rojo).  $P = 68 \text{ kg cm}^{-2}$ .

En los caso de I825 y en N80, a presión constante ( $68 \text{ kg cm}^{-2}$ ), el grado de inhibición disminuye al aumentar la temperatura, indicando que es el CO quimisorbido molecularmente sobre átomos de Fe y Ni el responsable de este efecto. Por el contrario, en el caso de U420 el efecto inhibidor del CO aumenta al aumentar la temperatura, debido, posiblemente, al gran porcentaje de Cr presente en la aleación, que podría favorecer la adsorción disociativa de CO a temperaturas elevadas, dejando una película de C o algún tipo de carburo metálico que bloquea la superficie de la aleación e inhibe su corrosión.

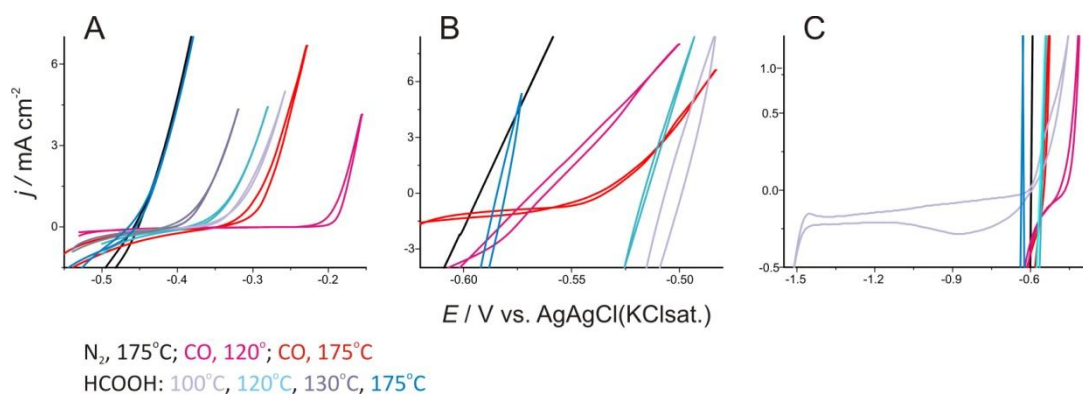
### 3.2.6.2 HCOOH como precursor de CO

En HCl al 15% y a alta presión y temperatura, el CO puede generarse también a partir de ácido fórmico, según la reacción:



En la Figura 3.53 se compara el efecto del CO como inhibidor de la corrosión cuando se adiciona directamente como gas y cuando se genera a partir de ácido fórmico. En el caso de I825 (Figura 3.53-A) el efecto de la inhibición es mayor cuando el

CO se adiciona directamente como gas, debido a la mayor concentración de CO en la disolución, aunque el efecto que produce el CO generado a partir de ácido fórmico es significativo. No se produce ningún efecto sobre la velocidad de corrosión en el caso de U420 (Figura 3.53-B) cuando el CO se genera a partir de ácido fórmico, proporcionando un soporte adicional a nuestra hipótesis de que, en este caso, la inhibición se debe a la adsorción disociativa de CO, que deja C sobre la superficie. En el caso de N80 (Figura 3.53-C), se observa un gran efecto sobre la inhibición cuando se adiciona ácido fórmico a 100°C, observándose un bloqueo de la zona de evolución de H<sub>2</sub> que no se produce cuando se adiciona CO directamente. Obviamente, este fenómeno ha de deberse a un adsorbato derivado del ácido fórmico y distinto del CO, que no hemos podido identificar.

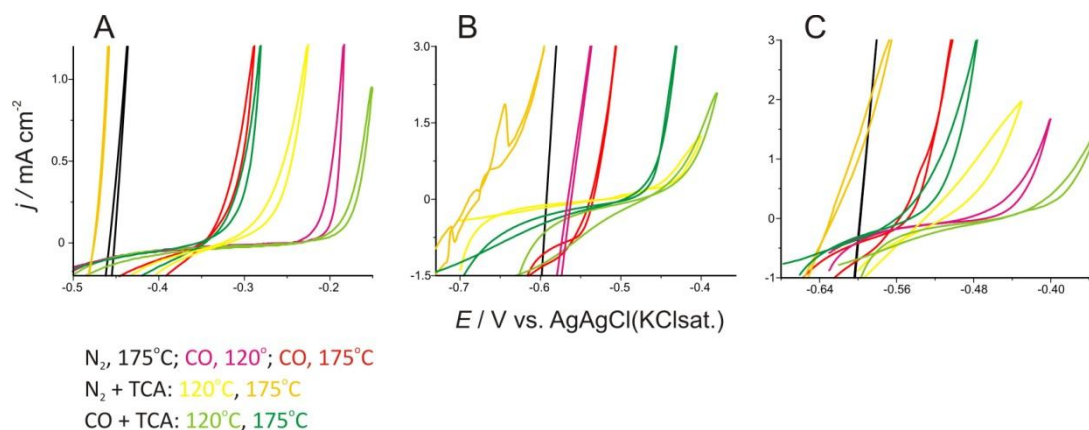


**Figura 3.53.** Voltamogramas cíclicos de 1825 (a), U420 (b) y N80 (c), a 1 mV s<sup>-1</sup> en HCl 15%, HCOOH 4% vol., 68 kg cm<sup>-2</sup>.

### 3.2.6.3 Estudio voltamétrico de la inhibición de la corrosión por TCA y CO de 1825, U420 y N80 en HCl al 15%

Cuando se compara el efecto inhibidor de CO, TCA, y cuando CO y TCA se añaden conjuntamente (Figura 3.54), se observa que el efecto es siempre mayor cuando ambos se adicionan conjuntamente a 120°C, incluso para U420. A esta temperatura se favorece la polimerización del TCA sobre la superficie, lo que aumenta su efecto inhibidor, pero es a la vez suficientemente baja como para obtener, a 68 kg cm<sup>-2</sup>, un alto recubrimiento de CO adsorbido molecularmente, lo que, excepto en el caso de U420, hemos visto que también contribuye a aumentar el efecto inhibidor del CO. Por el contrario, a 175°C el TCA no polimeriza y la solubilidad (y, por tanto, el

recubrimiento) de CO es menor, lo que resulta en un menor efecto inhibitor. Aun así, la inhibición de la corrosión es mayor cuando TCA y CO se usan conjuntamente.



**Figura 3.54.** Voltamogramas cíclicos de I825 (a), U420 (b) y N80 (c), a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  en 15% HCl, TCA 2% vol.,  $68 \text{ kg cm}^{-2}$ .

#### 3.2.6.4 Estudio mediante espectroscopía infrarroja *ex situ* de la polimerización de TCA sobre I825, U420 y N80 en HCl al 15%

La inhibición de la corrosión por TCA a alta temperatura se suele atribuir a la formación de una película polimérica de TCA que se adsorbe sobre la superficie del metal.<sup>35,36</sup> Esta conclusión se basa en la aparición en los espectros de transmisión de la película de TCA, una vez extraída de la superficie del metal disolviéndola en  $\text{CHCl}_3$ , de una banda a  $1715 \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a  $\nu_{\text{C=O}}$ ) que indica que parte del TCA había perdido su insaturación conjugada.

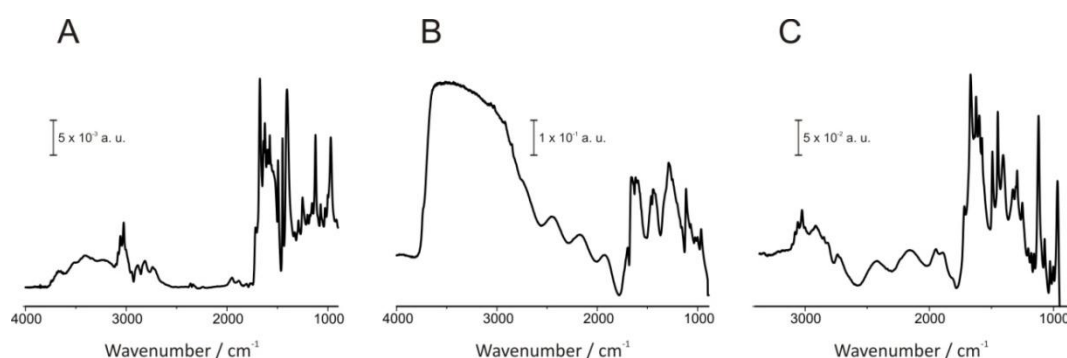
La frecuencia de absorción de  $\text{C=O}$  depende de ciertas variables ambientales perfectamente conocidas,<sup>37</sup> y si la frecuencia se puede determinar con precisión, proporciona datos valiosos relativos a dicho ambiente. Cuando un enlace doble  $\text{C=C}$  y un carbonilo están conjugados, la frecuencia de la vibración  $\text{C=O}$  disminuye unos  $30 \text{ cm}^{-1}$  con respecto a la de un carbonilo análogo no conjugado.

En la Figura 3.55 se muestran los espectros de reflectancia externa de TCA sobre I825 (A), U420 (B) y N80 (C) tras exponer las muestras a una disolución de HCl al 15% que contenía un 2% vol. de TCA durante 40 minutos a  $121^\circ\text{C}$  y  $2 \text{ Kg cm}^{-2}$ .

Para llevar a cabo las medidas *ex situ* primero se tomó un espectro de referencia (al aire) del metal desnudo. A continuación se introdujo en una disolución que contenía

TCA o TCA y ácido fórmico en HCl al 15% en una autoclave a  $121^{\circ}\text{C}$  y  $2\text{ Kg cm}^{-2}$  durante 40 min. Para registrar el espectro de muestra (al aire), se limpió el metal con agua milli-Q y se secó con  $\text{N}_2$ .

Los cambios más obvios, respecto a los espectros de TCA realizados a temperatura normal, aparecen en la zona del espectro comprendida entre  $1800$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ . La banda correspondiente a  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ( $1629\text{ cm}^{-1}$ ) se ensancha debido a la contribución de varias especies. La banda correspondiente al carbonilo conjugado ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ,  $1675\text{ cm}^{-1}$ ) es menos intensa que la observada en los espectros realizados a temperatura ambiente. La banda ancha y poco resuelta alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de tensión de grupos  $>\text{CH}-$  y  $-\text{CH}_2-$  debidas a interacciones entre anillos aromáticos ( $\pi$ -stacking).<sup>35</sup> Ésto, junto con la aparición de una banda débil a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de un carbonilo no conjugado, confirman que parte del TCA contenido en la disolución polimeriza a través del  $\text{C}=\text{C}$  formando una película gruesa (apreciable a simple vista). La aparición de las bandas de TCA sin polimerizar sugieren que en la superficie del metal existen tanto TCA sin polimerizar como TCA polimerizado. En la bibliografía se sugiere que las moléculas de TCA sin polimerizar están en contacto directo con el metal, y sobre esta película se produce la polimerización del TCA, es decir, el TCA sin polimerizar actúa como adherente para que el polímero se adsorba.<sup>35</sup>

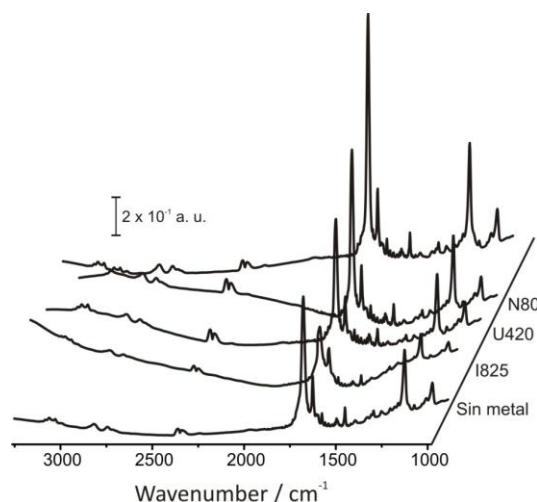


**Figura 3.55.** Espectro de reflectancia externa de I825 (A), U420 (B) y N80 (C) al aire tras ser expuestos a una disolución de HCl al 15% que contenía un 2% vol. de TCA durante 40 min, a  $121^{\circ}\text{C}$  y  $2\text{ Kg cm}^{-2}$ .

En el espectro de transmisión de los productos de reacción que quedan en la disolución se observa que la especie mayoritaria en la en disolución es TCA sin



polimerizar (Figura 3.56), ya que la banda correspondiente a  $\nu_{C=O}$  de un carbonilo no conjugado no aparece en ningún caso. El hecho de que sólo aparezca TCA polimerizado sobre la superficie del metal sugiere que el sustrato interviene de manera activa en el proceso de polimerización. Los únicos cambios observables, respecto al espectro de transmisión de TCA realizado en condiciones normales de P y T, están relacionados con la variación de la intensidad relativa entre las bandas correspondientes a  $\nu_{C=O}$  y  $\nu_{C=C}$ . En el caso de N80 no se produce cambio respecto a la intensidad relativa entre las bandas correspondientes a  $\nu_{C=O}$  y  $\nu_{C=C}$  del espectro de transmisión de TCA en condiciones normales de P y T, pero en el caso de U420 y de la disolución que no contenía metal, la intensidad de la banda correspondiente a  $\nu_{C=O}$  disminuye sensiblemente respecto a la correspondiente a  $\nu_{C=C}$ . Y, en el caso de I825, esta disminución en la intensidad es más acusada. Esto sugiere que algunas moléculas de TCA, por efecto de la temperatura, pueden haberse fragmentado y haber perdido el grupo aldehído, siendo este efecto más acusado en el caso de I825.



**Figura 3.56.** Espectro de transmisión de la disolución obtenida a partir de exponer TCA 2% vol. en HCl al 15%, durante 40 min a 121°C y 2 Kg cm<sup>-2</sup>, en ausencia de metal, con I825, U420 y N80. Se muestra también el espectro de transmisión de TCA.

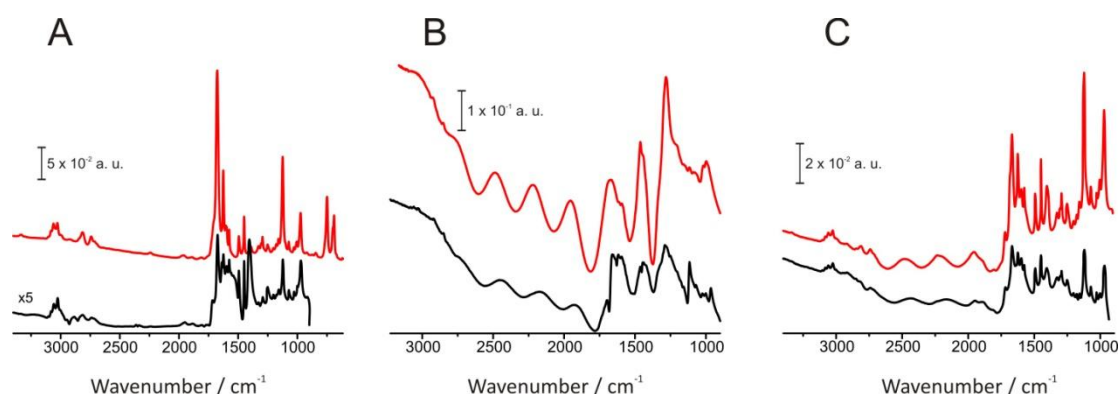
Si se añade ácido fórmico a la disolución de TCA y HCl y las muestras se someten al mismo tratamiento de presión y temperatura (Figura 3.57), se observa que la película que se ha formado sobre I825 contiene mayoritariamente moléculas de TCA sin polimerizar, mientras que en ausencia de ácido fórmico la película estaba compuesta por distintas especies, entre las cuales se encontraban especies de TCA polimerizado.



Es posible que, la adsorción de CO sobre el Ni presente I825 impida que el metal catalice el proceso de polimerización de TCA o que impida que el polímero se adsorba sobre la superficie.

En el caso de N80, la forma e intensidad relativa de las bandas no varía respecto a cuando el proceso se llevó a cabo en ausencia de ácido fórmico, y la película formada en este caso, presenta un alto contenido de TCA polimerizado. En el caso de U420, la muestra estaba tan degradada tras la exposición a la disolución que no se puede obtener información del espectro.

En general, la presencia de ácido fórmico en la disolución afecta de manera más acusada a la formación de la película polimérica sobre I825 debido, posiblemente, a la adsorción de CO sobre la superficie (generado por la descomposición del ácido fórmico) que, de alguna manera, impide la adsorción de la película sobre la superficie.



**Figura 3.57.** Espectro de reflectancia externa de I825 (A), U420 (B) y N80 (C) al aire tras ser expuestos a una disolución de HCl al 15% que contenía un 2% vol. de TCA (negro) y 2% vol. de TCA y 4% vol. de ácido fórmico (rojo), durante 40 minutos, a 121°C y 2 Kg cm<sup>-2</sup> en ambos casos.

En los espectros de las Figuras 3.56 y 3.57 (B y C), en la zona comprendida entre 2800 y 1800 cm<sup>-1</sup> aparecen unas oscilaciones periódicas provocadas por la interferencia del haz de luz reflejado en la interfase aire-película de TCA con el haz reflejado en la interfase entre la película de TCA y la superficie metálica.

## Referencias

- (1) Cabello, G.*et al. Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 616.
- (2) Xue, X.-K.*et al. Analytical Chemistry* **2007**, 80, 166.
- (3) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9287.
- (4) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3397.
- (5) Beden, B.*et al. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, 121, 343.
- (6) Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 623.
- (7) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3390.
- (8) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12600.
- (9) Uhlig, H. H. *Industrial and Engineering Chemistry* **1940**, 32, 1490.
- (10) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3397.
- (11) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *Langmuir* **1998**, 14, 3390.
- (12) Cuesta, A.; Gutierrez, C. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 12600.
- (13) Cuesta, A.; Gutiérrez, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9287.
- (14) Huo, S.-J.*et al. The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 4162.
- (15) Huo, S.-J.*et al. Analytical Chemistry*, 82, 5117.
- (16) Tang, Y.; Zuo, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 88, 221.
- (17) Tang, Y. M.*et al. Corrosion Science* **2008**, 50, 989.
- (18) Wang, H.*et al. Corrosion Science* **2009**, 51, 181.
- (19) Jones, L. H. *Journal of Chemical Physics* **1955**, 23.
- (20) Jones, L. H. *Spectrochimica Acta* **1963**, 19, 1899.
- (21) Prasad, P. L.; Singh, S. *Journal of Chemical Physics* **1977**, 67.
- (22) Growcock, F. B.; Frenier, W. W. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 817.
- (23) Growcock, F. B. L., V. R. *Corrosion Science* **1988**, 44.
- (24) growcock *Corrosion* **1989**, 45.
- (25) Trabanelli, G. *Corrosion* **1991** 47.
- (26) Poling, G. W. *Journal of The Electrochemical Society* **1967**, 114, 1209.
- (27) Bartos, M.; Hackerman, N. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 3428.
- (28) Bartos, M.*et al. J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2604.
- (29) Aksüt, A. A.; Önal, A. N. *Corrosion Science* **1997**, 39, 761.
- (30) Aramaki, K.; Fujioka, E. *Corrosion* **1997**, 53, 319.
- (31) Bandara, A.*et al. The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 14962.
- (32) Poling, G. W. *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 1209.
- (33) Pastor, E.*et al. J. Electroanal. Chem.* **1994**, 371, 167.
- (34) Pauling, H.*et al. Helvetica Chimica Acta* **1976**, 59.
- (35) Growcock, F. B.; Lopp, V. R. *Corrosion* **1988**, 44, 248.
- (36) Growcock, F. B.; Frenier, W. W. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 817.
- (37) Allinger, N. L.*et al. Química Orgánica, Editorial Reverté, S.A.*

## Capítulo 4

### Conclusiones

A pesar de la complejidad que representa la caracterización de los procesos de corrosión, las estrategias experimentales y el análisis de resultados desarrollados en este trabajo permitieron obtener información relevante sobre los casos particulares objeto de estudio.

La combinación de técnicas electroquímicas clásicas con técnicas *in situ* sensibles a la composición química y a la estructura molecular proporciona un conocimiento detallado de la interfase, lo que hizo posible estudiar el efecto sinérgico entre los inhibidores utilizados.

El CO se quimisorbe sobre todos los materiales estudiados, incluso a alta temperatura y presión, provocando una disminución en la velocidad de corrosión.

Tanto el TCA como el PA, a temperatura y presión normales, se adsorben sobre sitios activos de la superficie formando una película protectora que disminuye, en gran manera, la velocidad de corrosión. En condiciones de alta temperatura y presión el TCA polimeriza formando una película que contribuye a la protección del metal.

Cuando CO y TCA o PA se usan conjuntamente, se produce un efecto sinérgico entre ambos inhibidores y siempre disminuye la velocidad de corrosión. El CO se quimisorbe sobre la superficie del metal y moléculas de TCA o PA se fisisorben sobre la adcapa de CO, creando una doble barrera sobre la superficie que evita el acceso de electrolito a la misma.

El TCA se adsorbe a través del anillo aromático, que se encuentra perpendicular a la superficie. Las moléculas de TCA adsorbidas se apilan mediante interacciones  $\pi$ .

El PA se dispone totalmente paralelo a la superficie y al variar el potencial hacia valores más positivos, se produce la oxidación del grupo alcohol a aldehído.

Se puede decir que el ácido fórmico, que comúnmente se ha denominado intensificador de inhibidores, realmente es un precursor de un inhibidor, ya que la

reacción de deshidratación de ácido fórmico conduce a la formación de CO, que se quimisorbe sobre la superficie del metal protegiéndolo del medio agresivo.

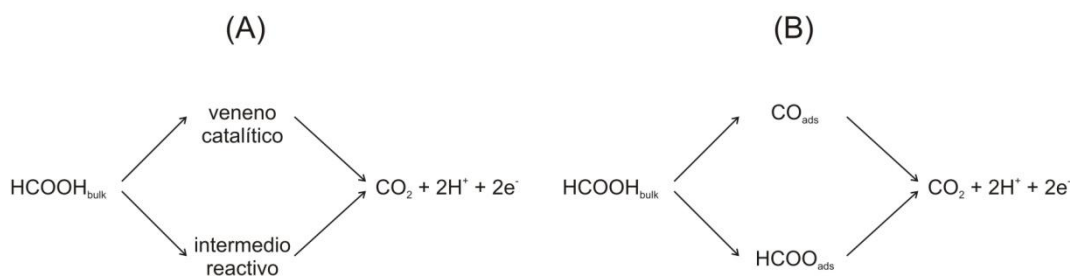
La información generada por este trabajo se considera de gran utilidad para el estudio a nivel fundamental de mecanismos de acción de otros inhibidores, ya que, generalmente, los trabajos publicados en el campo de la corrosión se centran fundamentalmente en aspectos aplicados.

## Capítulo 5

### Mecanismo de la deshidratación del ácido fórmico sobre Pt

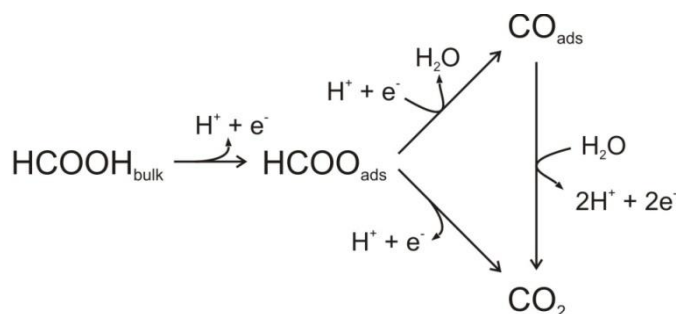
En el Capítulo 3 se estudió el CO como inhibidor de la corrosión cuando éste se ha generado a partir de ácido fórmico. Para entender el mecanismo de la deshidratación de ácido fórmico a CO adsorbido, se ha hecho un estudio ATR-SEIRAS sobre electrodos de Pt.

La reacción de oxidación de ácido fórmico es una reacción aparentemente sencilla en la que sólo hay que romper un enlace C-H y otro O-H que, sin embargo, transcurre a través de dos caminos paralelos: la reacción directa, que ocurre a través de un intermedio reactivo, y la reacción indirecta que transcurre a través de un veneno catalítico (Esquema 5.1-A). El monóxido de carbono adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) fue identificado como la especie responsable del envenenamiento catalítico a principio de los años 80,<sup>1</sup> y no fue hasta más de 20 años después cuando, mediante el uso de ATR-SEIRAS, Miki *et al*<sup>2</sup> identificaron el formiato adsorbido ( $\text{HCOO}_{\text{ads}}$ ), que como se demostró después, es el intermedio reactivo del camino directo<sup>3-7</sup> (Esquema 5.1-B).



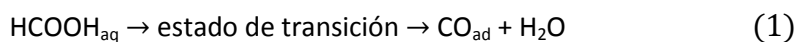
**Esquema 5.1.** Mecanismo de caminos paralelos para la reacción de oxidación de ácido fórmico (A). Mecanismo, comúnmente aceptado, donde el CO y el formiato adsorbido corresponden al veneno catalítico y al intermedio reactivo, respectivamente (B).

En este capítulo demostramos que, en realidad, el formiato adsorbido es el último intermedio común (Esquema 5.2), donde el camino se bifurca. Así, la reacción indirecta de oxidación de  $\text{HCOOH}$  a  $\text{CO}_2$  transcurrirá primero a través de una reacción de oxidación, que dará  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ , seguida de la reacción reducción de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  a  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , que finalmente se oxida a  $\text{CO}_2$ .

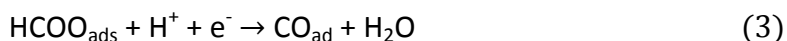
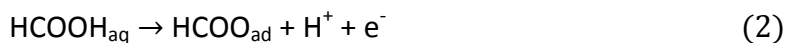


**Esquema 5.2.** Mecanismo propuesto, con formiato adsorbido a dos átomos de Pt y como punto donde la reacción se bifurca hacia dos caminos.

La deshidratación de HCOOH para dar CO<sub>ad</sub> puede transcurrir a través de un mecanismo químico, independiente del potencial,<sup>8</sup>



o través de un mecanismo electroquímico, con una electrooxidación seguida de una electrorreducción (Esquema 5.2), que será termodinámicamente posible sólo si el potencial reversible del segundo paso es más positivo que el del primero:



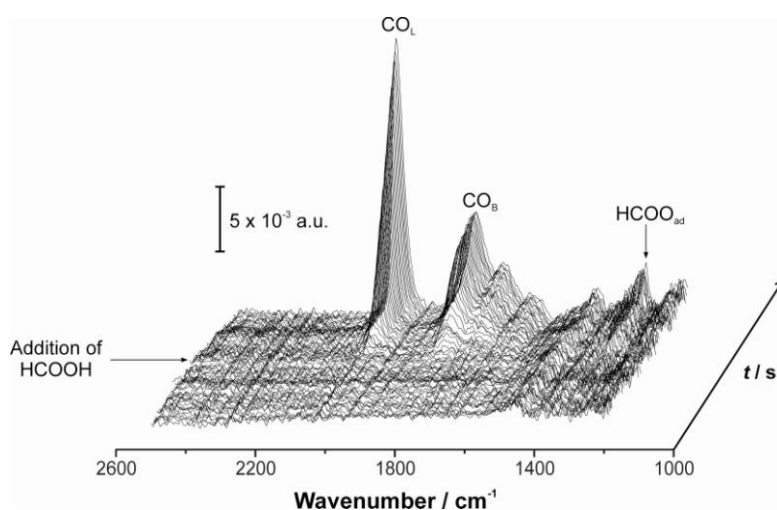
El HCOOH es termodinámicamente inestable respecto a su deshidratación a CO<sub>ad</sub> en platino, y por ello su energía estándar de Gibbs, AG°(1), es < 0. Así, -AG°(2) > AG°(3) y el potencial estándar de la oxidación de HCOOH a HCOO<sub>ads</sub>, E°(2), es menor que el potencial estándar de la reducción de HCOO<sub>ads</sub> a CO<sub>ad</sub>, E°(3). AG°(1) se puede calcular usando AG° para la descomposición de HCOOH<sub>aq</sub> a CO(g) y H<sub>2</sub>O(l) (-1.97 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>9</sup> y la energía de adsorción del CO en Pt (-100.36 kJ mol<sup>-1</sup>, para recubrimientos altos).<sup>10,11</sup> Esto conduce a un valor de AG°(1) = -102.33 kJ mol<sup>-1</sup>, que corresponde a E°(2) 1.06 V menor que E°(3).

Así, si todas las especies tienen actividad = 1, hay un intervalo de 1.06 V en el que son posibles tanto la oxidación de HCOOH a HCOO<sub>ad</sub>, como la reducción de HCOO<sub>ad</sub> a CO<sub>ad</sub>.

El mecanismo formado por la secuencia de oxidación-reducción (Reacciones 2 y 3) coincide con las conclusiones obtenidas por Chang *et al.*,<sup>12</sup> que propusieron que el  $\text{CO}_{\text{ad}}$  en superficies de Pt debía provenir de un intermedio reactivo y no directamente del HCOOH. Además, concluyeron que el camino por el que se obtenía  $\text{CO}_{\text{ad}}$  y el camino reactivo debían compartir un intermedio común, de acuerdo a nuestra hipótesis de que el  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  es el punto común a los caminos directo e indirecto.

Trabajando a potenciales suficientemente negativos, la única reacción que ocurre sobre la superficie de Pt es la deshidratación de HCOOH a  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Así, si el  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  interviene en la reacción, deberíamos poder verlo a los potenciales a los que se forma el CO y, además, debe existir una relación entre la velocidad de formación de CO y  $\theta_{\text{HCOO}}$ .

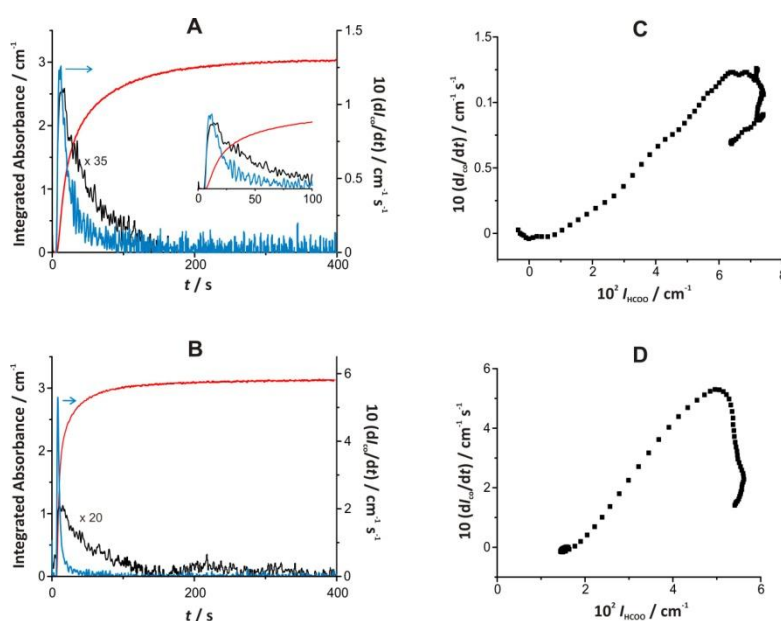
Se utilizaron espectros ATR-SEIRA con alta resolución temporal (140 ms) para comprobar que, efectivamente, el  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  es el intermedio de la reacción de deshidratación de HCOOH a  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Las medidas se realizaron añadiendo la cantidad necesaria de HCOOH concentrado hasta alcanzar la concentración deseada, una vez que se había comenzado la adquisición del espectro. Así, la concentración de HCOOH en la interfase y, por tanto,  $\theta_{\text{HCOO}}$  y  $\theta_{\text{CO}}$  varían lo suficientemente despacio para que se pueda analizar la dependencia entre la velocidad de formación de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  y  $\theta_{\text{HCOO}}$ .



**Figura 5.1.** Serie de espectros ATR-SEIRA a  $E = 0.305$  V (RHE) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M durante la deshidratación de HCOOH en un electrodo de Pt depositado sobre un prisma de Si. La flecha indica el momento en el que se adicionó la cantidad necesaria de HCOOH para alcanzar una concentración de 0.1 M. El intervalo de tiempo entre cada espectro es de 140 ms. Se muestran los espectros registrados durante los primeros 5 s tras la adición de HCOOH.

En la figura 5.1 se muestran los espectros ATR-SEIRA adquiridos a  $E = 0.305$  V (RHE) con un intervalo de 140 ms. La flecha muestra el punto en el que se añadió HCOOH para alcanzar una concentración de 0.1 M. (Sólo se muestran los 5 s tras la adición de HCOOH). La aparición de la banda de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  es un indicio de que esta especie interviene en la reacción de oxidación de HCOOH a CO.

En las Figuras 5.2-A y B se muestra la evolución con el tiempo de la intensidad integrada de las bandas de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  ( $I_{\text{HCOO}}$ ) y de  $\text{CO}_L$  ( $I_{\text{CO}}$ ), y la derivada respecto al tiempo de la intensidad integrada de la banda de  $\text{CO}_L$  ( $dI_{\text{CO}}/dt$ ), que corresponde a la velocidad de formación de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , a 0.355 V y 0.405 V (RHE), respectivamente. Tras la adición de HCOOH, las bandas correspondientes a  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  y  $\text{CO}_{\text{ad}}$  aparecen inmediatamente. La intensidad de las bandas del CO (CO lineal ( $\text{CO}_L$ ) y CO puente ( $\text{CO}_B$ )), aumentan monótonamente hasta alcanzar el valor de saturación mientras que la banda correspondiente a  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  aumenta hasta alcanzar un máximo y después disminuye hasta cero.

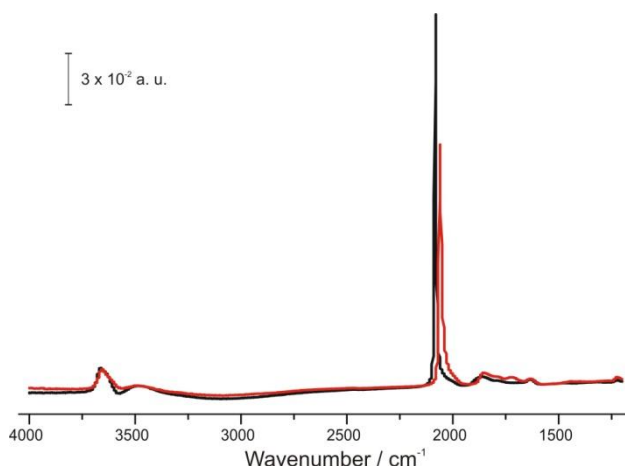


**Figura 5.2.** Dependencia con el tiempo (A y B) de  $I_{\text{HCOO}}$  (negro),  $I_{\text{CO}}$  (rojo) y  $dI_{\text{CO}}/dt$  (azul) obtenidos a partir de los espectros ATR-SEIRA dependientes con el tiempo, y dependencia de  $dI_{\text{CO}}/dt$  con  $I_{\text{HCOO}}$  durante los primeros segundos de la reacción (C y D) a 0.355 V (A, C) y 0.405 V (B, D). En A se muestra una ampliación de los 100 primeros segundos.

$\theta_{\text{HCOO}}$  es proporcional a  $I_{\text{HCOO}}$ <sup>13</sup>, y, a  $\theta_{\text{CO}}$  bajos,  $\theta_{\text{CO}}$  es proporcional a  $I_{\text{CO}}$ .<sup>14,15</sup> La evolución con el tiempo de  $\theta_{\text{HCOO}}$  y  $\theta_{\text{CO}}$  está en concordancia con un mecanismo de



reacción compuesto por dos reacciones unimoleculares consecutivas,<sup>16,17</sup> donde un reactante ( $\text{HCOOH}$ ) da un producto ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) a través de un intermedio ( $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ ), como se indica en el Esquema 5.2. Además, las Figuras 5.2-A y B muestran que el máximo de  $dI_{\text{CO}}/dt$  se alcanza justo antes que el máximo de  $I_{\text{HCOO}}$ , y que  $dI_{\text{CO}}/dt$  disminuye mucho más rápido que  $I_{\text{HCOO}}$ , lo que sugiere que la reducción de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  a  $\text{CO}_{\text{ad}}$  exige espacio adicional alrededor de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ .<sup>18</sup> Cuando se alcanza el  $\theta_{\text{HCOO}}$  máximo el número de sitios libres del tamaño adecuado (3 o más átomos de Pt) ha disminuido considerablemente como consecuencia de la formación de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , lo que hace que la velocidad máxima de formación de CO se alcance antes de llegar al  $\theta_{\text{HCOO}}$  máximo. Esto explica por qué se consigue mayor  $\theta_{\text{CO}}$  cuando se borbotea el gas a través de la disolución que cuando se obtiene por deshidratación de ácido fórmico (Figura 5.3), ya que al  $\text{CO}_{(\text{g})}$  le bastan sitios formados por un solo átomo de Pt para adsorberse.



**Figura 5.3.** Espectro ATR-SEIRA de CO adsorbido sobre Pt en  $\text{HClO}_4$  0.1 M obtenido borboteando directamente CO a través de la disolución (negro) y a partir de la deshidratación de  $\text{HCOOH}$  (rojo). Tanto la menor intensidad de la banda de CO como la menor frecuencia a la que aparece cuando se forma a partir de la deshidratación de  $\text{HCOOH}$  indican que el recubrimiento del mismo es menor. Teniendo en cuenta que, al menos, se necesitan tres átomos contiguos de Pt para que se produzca la deshidratación de  $\text{HCOOH}$ <sup>18</sup> y tanto  $\text{CO}_L$  ( $2050 \text{ cm}^{-1}$ ) como  $\text{CO}_B$  ( $1880 \text{ cm}^{-1}$ ) están adsorbidos a la superficie, ocupando el  $\text{CO}_B$  más de un átomo de Pt por molécula de CO, el máximo recubrimiento de CO que se puede alcanzar mediante la deshidratación de  $\text{HCOOH}$  debe ser inferior a 0.5 ML.

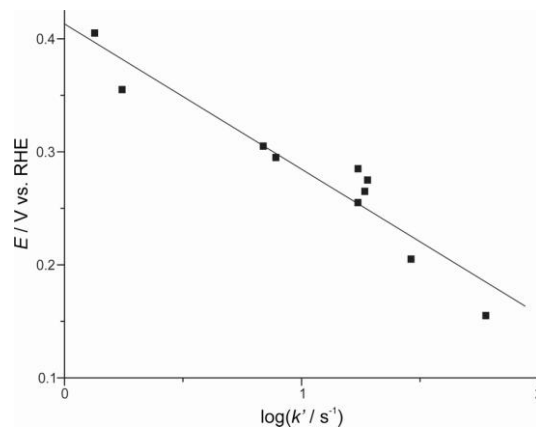
Si se aplica el mecanismo ilustrado en el Esquema 5.2, asumiendo que la Reacción 3 es el paso determinante (rds), la ecuación cinética para la reacción de deshidratación de ácido fórmico será:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k \exp\left(\frac{-(1-\beta)\eta F}{RT}\right) \theta_{HCOO}(1 - \theta_{total}) \quad (4)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción de  $HCOO_{ad}$ ;  $\beta$  es el factor de simetría anódico;  $\theta_{CO}$  es el recubrimiento de  $CO_{ad}$ ;  $\theta_{HCOO}$  es el recubrimiento de formiato adsorbido y  $\theta_{total}$  es el recubrimiento total de todas las especies adsorbidas en la superficie.

Las curvas obtenidas al representar  $dI_{CO}/dt$  en función de  $I_{HCOO}$  a 0.355 y 0.405 V (Figuras-5.2 C D, respectivamente) muestran que inicialmente, para  $\theta_{HCOO}$  y  $\theta_{CO}$  bajos (cuando el término  $(1 - \theta_{total})$  es despreciable), la velocidad de formación de  $CO_{ad}$  aumenta linealmente con  $\theta_{HCOO}$ , tal y como cabría esperar de acuerdo a la Ecuación 4. La curva se aleja de la linealidad cuando  $\theta_{CO}$  es lo suficientemente grande como para desplazar  $HCOO_{ad}$  de la superficie, lo que indica, de nuevo, que se necesita como mínimo un sitio libre adyacente a los dos ocupados por  $HCOO_{ad}$  para que se produzca la reacción de reducción de  $HCOO_{ad}$ .

La pendiente ( $k'$ ), obtenida a partir del ajuste lineal de los datos experimentales de la Figura 5.2 C y D en el intervalo donde  $dI_{CO}/dt$  aumenta linealmente con  $I_{HCOO}$ , es proporcional a la constante de velocidad  $k$  de la Reacción 3. Cuando se representa  $E$  vs.  $\log k'$  (Figura 5.4) se obtiene una pendiente de Tafel de -128 mV, que concuerda con el valor esperado de -120 mV.



**Figura 5.4.** Representación de la pendiente de Tafel ( $k'$ ) obtenida a partir de la representación de  $dI_{CO}/dt$  en función de  $I_{HCOO}$ .  $k'$  es proporcional a  $k$ , la constante de velocidad de la reacción de reducción de  $HCOO_{ad}$  a  $CO_{ad}$ . La pendiente es de -128 mV.

Los resultados obtenidos no podrían explicarse si la reacción transcurriera a través de los únicos dos mecanismos alternativos al que hemos propuesto:

(1) Si la reacción de deshidratación de HCOOH para dar CO<sub>ad</sub> siguiera un mecanismo puramente químico (en el que no intervendría HCOO<sub>ad</sub>), de manera que HCOO<sub>ad</sub> en equilibrio con HCOOH va siendo desplazado por CO<sub>ad</sub>, la velocidad de formación de CO vendría dada por la ecuación:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{chem} c_{HCOOH} \quad (5)$$

donde  $k_{chem}$  es la constante de velocidad de la hipotética reacción de deshidratación.

Si se describe la electroadsorción de formiato sobre Pt como un equilibrio de Langmuir, a  $\theta_{HCOO}$  bajos:

$$\theta_{HCOO} = K_L \exp\left(\frac{\Delta\phi F}{RT}\right) c_{HCOOH} \quad (6)$$

Sustituyendo en la Ecuación 5 se obtiene:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = \frac{k_{chem}}{K_L} \exp\left(\frac{-\Delta\phi F}{RT}\right) \theta_{HCOO} \quad (7)$$

A potencial constante, la representación gráfica de  $d\theta_{CO}/dt$  vs.  $I_{HCOO}$  sería lineal a bajos recubrimientos, de acuerdo con las Figuras 5.2-C y D, pero predice una pendiente para la Figura 5.4 de -60 mV, que no concuerda con el valor experimental de -120 mV.

(2) En lugar de ocurrir la reacción como hemos propuesto (oxidación de HCOOH para dar HCOO<sub>ad</sub>, seguido de la reducción de éste a CO<sub>ad</sub>), podría ocurrir al revés: reducción de HCOOH (rds) para dar una especie que, inmediatamente, se oxida a CO<sub>ad</sub>. Este mecanismo fue propuesto por Lu *et al.*<sup>19</sup> para explicar sus resultados experimentales obtenidos usando métodos electroquímicos clásicos. Observaron que a  $E > 0.2$  V la velocidad de formación del CO<sub>ad</sub> disminuye con el potencial a una velocidad de 112 mV por década. De acuerdo a este mecanismo, el paso determinante

correspondería a la electrorreducción de  $\text{HCOOH}_{\text{ads}}$  para dar  $\text{HC(OH)}_2$ , y la velocidad de formación de CO vendría dada por la ecuación:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_{\text{Lu}} \exp\left(\frac{-(1 - \beta_{\text{Lu}})\eta_{\text{Lu}}F}{RT}\right) K_{\text{Lu}} C_{\text{HCOOH}} \quad (8)$$

donde  $k_{\text{Lu}}$  es la constante de velocidad del paso determinante del mecanismo propuesto por Lu *et al.*;  $\beta_{\text{Lu}}$  es el factor de simetría (normalmente,  $\beta = 0.5$ );  $\eta_{\text{Lu}} = E - E_{\text{eq}}$  es el sobrepotencial para la reducción de  $\text{HCOOH}$  a  $\text{HC(OH)}_2$ , y  $K_{\text{Lu}} C_{\text{HCOOH}}$  es el recubrimiento de  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$ .

Como en el caso anterior, la relación entre  $\theta_{\text{HCOO}}$  y la concentración de  $\text{HCOOH}$  vendría dada por un equilibrio de Langmuir (6), y la velocidad de formación de CO vendría dada por la ecuación:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = \frac{k_{\text{Lu}} K_{\text{Lu}}}{K_{\text{L}}} \exp\left(\frac{(-(1 - \beta_{\text{Lu}})\eta - \Delta\phi)F}{RT}\right) \theta_{\text{HCOO}} \quad (9)$$

Esta ecuación predice una dependencia lineal de  $d\theta_{\text{CO}}/dt$  vs.  $I_{\text{HCOO}}$ , pero predice una pendiente de -40 mV para la Figura 5.4 que no concuerda con el valor experimental.

En el mecanismo propuesto por nosotros, la velocidad de formación de CO sigue la Ecuación 4 y a bajos recubrimientos, queda

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_3 \exp\left(\frac{-(1 - \beta_3)\eta F}{RT}\right) \theta_{\text{HCOO}} \quad (10)$$

donde  $k_3$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ ;  $\beta$  es el factor de simetría anódico y  $\theta_{\text{HCOO}}$  es el recubrimiento de formiato adsorbido.

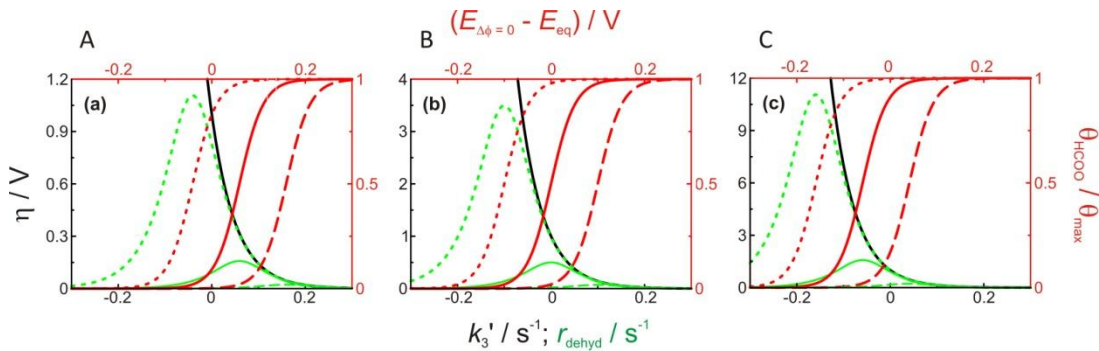
Resultados recientes obtenidos por Grozovski *et al.*<sup>20</sup> confirman la validez del mecanismo propuesto. Demostraron que para electrodos de Pt(111) con escalones (110), la velocidad inicial (cuando  $\theta_{\text{CO}} \rightarrow 0$  y  $(1 - \theta_{\text{total}}) \rightarrow 1$ ) depende del potencial del electrodo y se obtiene una curva con forma de campana simétrica que presenta un máximo a  $E = 0.15$  V, que coincide con el pztc de los sitios (110). En monocristales de Pt(111) con escalones (100), el máximo aparece a  $E = 0.3$  V, que coincide con el pztc de

los sitios (100). Asumiendo que el  $\theta_{HCOO}$  en los sitios activos se puede describir con una isoterma de Langmuir, la velocidad inicial para la reacción de deshidratación de ácido fórmico vendrá dada por:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_3 \exp\left(\frac{-(1 - \beta_3)\eta_3 F}{RT}\right) \frac{K_L \exp\left(\frac{\Delta\phi F}{RT}\right) c_{HCOOH}}{1 + K_L \exp\left(\frac{\Delta\phi F}{RT}\right) c_{HCOOH}} \quad (11)$$

En la Figura 5.5 está representada la dependencia con el potencial de la velocidad inicial de la reacción de deshidratación de ácido fórmico, de acuerdo a la Ecuación 11, para  $k_3 = 1s^{-1}$ ;  $\beta = 0.5$ ;  $K_L c_{HCOOH} = 0.1, 1$  y  $10$ ; y  $\Delta\phi = 0$  a  $\eta_3 = -0.1, 0$  y  $0.1 V$ .

La posición del máximo va a depender de  $K_L$ ,  $k_3$ ,  $c_{HCOOH}$  y  $\Delta\phi$ , siendo la velocidad de deshidratación en el máximo mayor cuanto más negativo es el potencial de carga cero (pztc). Esto explica el hecho experimental de que la actividad del Pt(111) para la deshidratación de ácido fórmico es casi nula, debido a que su pztc es muy positivo. También explica que, para igual densidad de escalones, los electrodos de Pt(111) son menos activos cuando tienen escalones (100) que cuando tienen escalones (110), ya que el  $pztc_{(100)}$  es más positivo que  $pztc_{(110)}$ .



**Figura 5.5.** Representación de la constante de velocidad para la reducción de  $HCOO_{ad}$  a  $CO_{ad}$ ,  $k_3 \exp(-(1 - \beta_3)\eta_3 F/RT)$  (línea negra), del recubrimiento de formiato para un equilibrio de Langmuir,  $\theta_{HCOO}$  (líneas rojas) y de su producto, que es la velocidad de deshidratación de  $HCOOH$  a  $CO_{ad}$  (líneas verdes), en función del potencial. Las curvas han sido calculadas para  $k_3 = 1s^{-1}$ ;  $K_L = 10$ ;  $\beta = 0.5$  y  $c_{HCOOH} = 0.01 M$  (A);  $0.1 M$  (B) y  $1 M$  (C). Se han considerado tres casos:  $\Delta\phi = 0$  a  $\eta = -0.1 V$  (líneas de puntos);  $\Delta\phi = 0$  a  $\eta = 0 V$  (líneas continuas) y  $\Delta\phi = 0$  a  $\eta = 0.1 V$  (líneas discontinuas). Sólo a potenciales suficientemente positivos, a los cuales se ha alcanzado el máximo recubrimiento de formiato, la velocidad de la deshidratación química de  $HCOOH$  a  $CO_{ad}$  coincide con la velocidad de electroreducción de  $HCOO_{ad}$  a  $CO_{ad}$ .

El potencial al cual la velocidad de deshidratación será máximo se obtiene derivando la Ecuación 11 e igualando a cero:

$$E_{\max} = \left\{ 2.3 \frac{RT}{F} \left[ \log \left( \frac{\beta_3}{1 - \beta_3} \right) - \frac{1}{2} (\log K_L) \right] + E_{\text{pztc}} \right\} - 2.3 \frac{RT}{F} \log c_{\text{HCOOH}} \quad (12)$$

La representación gráfica de  $E_{\max}$  vs  $\log c_{\text{HCOOH}}$  debe ser, por tanto, lineal con una pendiente de -60 mV.

Sustituyendo la Ecuación 12 en la Ecuación 11 se obtiene la expresión de la máxima velocidad de deshidratación de HCOOH, que en su forma logarítmica será:

$$\log r_{\text{des}}^{\max} = \left\{ \log \frac{k_3}{2} - (1 - \beta_3) F \left( \frac{(E_{\text{pztc}} - E_{\text{eq}})}{2.3RT} + [\log \beta_3 - \log(21 - \beta_3) - \log \sqrt{K_L}] \right) \right\} + (1 - \beta_3) F \log c_{\text{HCOOH}}$$

Esta ecuación predice que si  $\beta_3 = 0.5$ , la velocidad máxima de deshidratación de HCOOH va a aumentar un factor 10 cuando  $c_{\text{HCOOH}}$  aumenta un factor 100. También, que cuanto más negativo es el pzc, mayor es  $r_{\text{des}}^{\max}$ , que concuerda con la secuencia de actividad (110) > (100) > (111) demostrada por Grozovski *et al.*<sup>20</sup>

Resumiendo, la deshidratación de ácido fórmico en electrodos de Pt transcurre a través de un mecanismo electroquímico, en el que el primer paso corresponde a la oxidación de HCOOH a  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ , seguido por la reducción de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  a  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Este último paso, requiere al menos un átomo de Pt libre en los alrededores de  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ , implica la ruptura de un enlace C-H y un enlace C-O, y la transferencia de un electrón. Por todo ello, sugerimos que, en el estado de transición, el  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  debe colocarse paralelo a la superficie interaccionando con, al menos, tres átomos de Pt. Después, la ruptura del enlace C-H y de uno de los enlaces C-O y la transferencia de electrones ocurrirían simultáneamente.

Este mecanismo de deshidratación de ácido fórmico se ha deducido para Pt, en condiciones normales de presión y temperatura. No se ha comprobado si sobre Fe, Ni y sus aleaciones, a las condiciones de presión y temperatura que se encuentran en los pozos de petróleo, el mecanismo seguiría siendo válido, aunque, en principio, no hay ninguna razón que sugiera lo contrario.

## Referencias

- (1) Beden, B., Lamy, C., Bewick A., Kunimatsu K. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 121.
- (2) Miki, A.*et al. Chemical Communications* **2002**.
- (3) Samjeské, G. M., A.; Ye, S.; Yamakata, A.; Mukouyama, Y.; Okamoto, H.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109.
- (4) Samjeské, G. O., M. *Angew. Chem.* **2005**, 44.
- (5) Mukouyama, Y. K., M.; Samjeské, A.; Osawa, M.; Okamoto, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110.
- (6) Samjeské, G. M., A.; Ye, S.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110.
- (7) Osawa, M. K., K.; Samjeské, G.; Uchida, T.; Ikeshoji, T.; Cuesta, A; Gutiérrez, C. *Angew. Chem.* **2011**, 50.
- (8) Akiya, N. S., P. E. *AIChE J.* **1988**, 44.
- (9) Handbook of Chemistry and physics, C. P., Boca ratón, 1984-1985.
- (10) Mason, S. E. G., I.; Rappe, A. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110.
- (11) Chang, K. C. M., A.; Komanicky, V.; You, H. *Electrochim. Acta* **2007**, 52.
- (12) Chang, S. C. H., Y.; Weaver, M. J. *Surface Science* **1992**, 265.
- (13) Osawa, M.*et al. Angew. Chem.* **2011**, 50.
- (14) Heinen, M.*et al. Electrochim. Acta* **2007**, 52.
- (15) Samjeské, G.*et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, 113.
- (16) Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry, 8th edn, Oxford University Press, Oxford*, **2009**.
- (17) Zhang, Y.*et al. J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157.
- (18) Cuesta, A.*et al. Langmuir* **2009**, 25, 6500.
- (19) Lu, G. Q.*et al. J. Phys. Chem. B* **1999**, 103.
- (20) Grozovski, V.*et al. ChemPhysChem* **2011**, 12, 1641.





## Publicaciones y contribuciones a congresos

Algunos de los resultados obtenidos en esta tesis han dado lugar a las publicaciones que se muestran a continuación.

- **G. Cabello**, G. Funkhouser, J. Cassidy, A. Cuesta, *In situ ATR-SEIRAS study of TCA adsorbed on Fe and Ni electrodes*, en preparación.
- **G. Cabello**, G. Funkhouser, J. Cassidy, A. Cuesta, *In situ ATR-SEIRAS study of TCA adsorbed on Au and Pt electrodes*, en preparación.
- **G. Cabello**, G. Funkhouser, J. Cassidy, C. E. Kiser, J. Lane, A. Cuesta, *Inhibition of the corrosion of Fe- and Ni-containing alloys by CO and TCA in concentrated HCl at high temperature and high pressure*, en preparación.
- A. Cuesta, **G. Cabello**, M. Osawa, C. Gutiérrez, *Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals*, ACS Catalysis **2012**, 2, 728-738.
- A. Cuesta, **G. Cabello**, C. Gutiérrez, M. Osawa, *Adsorbed formate: the key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes*, Physical Chemistry Chemical Physics **2011**, 13, 20091-20095.
- **G. Cabello**, G. Funkhouser, J. Cassidy, J.F. Marco, C. Gutiérrez, A. Cuesta, *Inhibition by CO of the corrosion of Fe, Ni, and their alloys in concentrated HCl solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry **2011**, 662, 150-156.
- **G. Cabello**, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *A method for obtaining in situ external reflectance infrared spectra in strongly acidic solutions using fluorite windows*, Electrochemistry Communications **2009**, 11, 616-618.

### Contribuciones a congresos internacionales:

- **G. Cabello**, G. P. Funkhouser, J. Cassidy and A. Cuesta, *ATR-SEIRAS study of corrosion-inhibitor films on metal electrodes* (63st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry), Praga (República Checa), agosto **2012**. Póster.
- **G. Cabello** and A. Cuesta, *Inhibition of the corrosion of Fe- and Ni-containing alloys by CO in concentrated HCl at high temperature and pressure* (62st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry), Niigata (Japón), septiembre **2011**. Póster.
- **G. Cabello**, G. P. Funkhouser, J. Cassidy C. E. Kiser, J. Lane and A. Cuesta, *Corrosion inhibition of Ni, Fe and their alloys by chemisorbed CO* (The European Corrosion Congress EUROCORR 2010) Moscú (Rusia), septiembre **2010**. Póster.

Contribuciones a congresos nacionales:

- **G. Cabello** and A. Cuesta, *Inhibición de la corrosión de Fe, Ni y sus aleaciones por quimisorción de CO* (XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ, Madrid (España), julio **2012**. Comunicación oral.

## Curriculum Vitae

Gema Cabello nació en Alcázar de San Juan (Ciudad Real) en 1976. Estudió Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de Madrid (1995-2000) y se especializó en Química Analítica y Análisis Instrumental (Plan 1976). Comenzó su carrera en la empresa privada, donde ocupó puestos relacionados con el control de calidad y la fabricación en diversas compañías farmacéuticas y de productos cosméticos, tras lo cual regresó al mundo académico y desarrolló su trabajo *Aplicación de sensores electroquímicos sol-gel al análisis de mercurio*, con el cual obtuvo el diploma de estudios avanzados (DEA) en el mismo departamento donde realizó sus estudios universitarios, bajo la tutela de la Dra. María Dolores Petit Domínguez. Posteriormente trabajó en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) en el grupo dirigido por el Dr. Juan Carlos Galván Sierra, hasta que pasó a formar parte del grupo del Dr. Ángel Cuesta Císcar en el Instituto de Química Física "Rocasolano", departamento de Electroquímica, donde ha realizado esta Tesis.